

УДК 543.253

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АММИАКОМ
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТИХ РЕАКЦИЙ
В ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

Я. И. Турьян

Рассмотрены теоретические основы и экспериментальные результаты использования полярографии для изучения равновесий одно- и многоступенчатых реакций и кислотно-основных свойств продуктов взаимодействия карбонильных соединений с аммиаком и его производными. Проведено сопоставление с данными, полученными другими методами исследования. Проанализировано более 100 реакций с учетом природы карбонильного соединения и нуклеофила.

Рассмотрен механизм полярографического электровосстановления продуктов реакций, в том числе аминокарбинолов. Обсуждено аналитическое приложение реакций для косвенного полярографического определения карбонильных и азотсодержащих соединений.

Библиография — 207 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1756
II. Равновесие реакций и кислотно-основные свойства продуктов	1756
III. Механизм полярографического восстановления продуктов реакций	1773
IV. Аналитическое приложение	1779

I. ВВЕДЕНИЕ

Применение реакций карбонильных соединений с аммиаком и его производными в полярографии позволяет исследовать физико-химические параметры этих реакций¹⁻³ и во многих случаях осуществлять важные косвенные определения веществ. Последнее очень существенно для понимания механизма указанного нуклеофильного взаимодействия^{4, 5}, к тому же широко используемого в других разделах аналитической химии^{6, 7}.

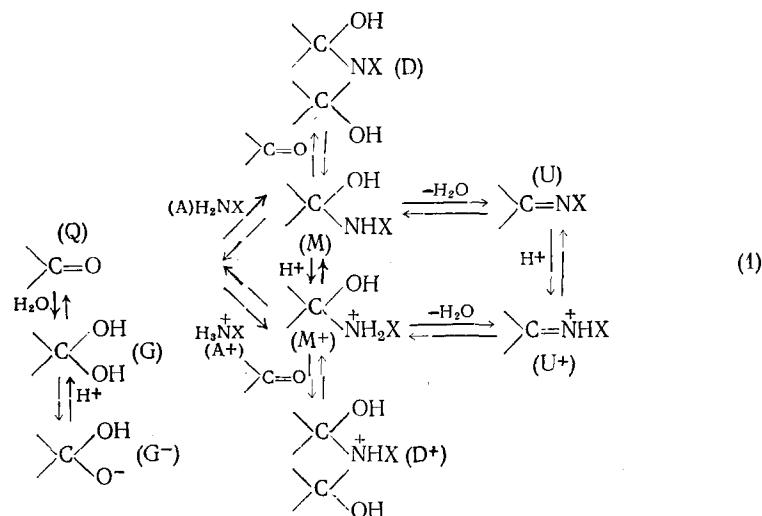
Среди физико-химических параметров реакций карбонильных соединений с аммиаком и его производными наиболее широко с помощью полярографии исследованы константы равновесия и константы кислотно-основной диссоциации продуктов. Эти направления полярографического изучения наряду с механизмом восстановления продуктов реакций и аналитическим приложением рассмотрены в данном обзоре.

**II. РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ**

Широкое применение полярографии для исследования реакций карбонильных соединений с аммиаком и его производными впервые осуществлено Зуманом⁸⁻¹¹ и Зуманом и Бржезиной^{12, 13}. В то время как в большинстве первых работ⁸⁻²¹ полярографический метод был применен для изучения более простого одноступенчатого взаимодействия, Матоу-

шек²² впервые использовал полярографию для качественной характеристики многоступенчатого взаимодействия на основе реакций с формальдегидом. Это направление было развито в работах²³⁻²⁹ уже с определением количественных параметров реакций. Дальнейшее развитие теоретических и экспериментальных основ приложения полярографии для изучения одноступенчатых и частично многоступенчатых взаимодействий выполнено в работах³⁰⁻³⁵.

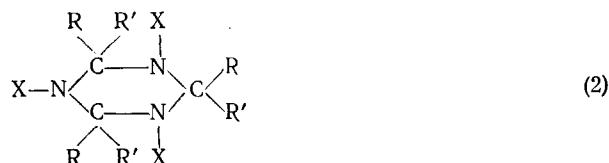
Среди реакций, относящихся к данному равновесию, можно выделить основные и побочные. Основные реакции, наблюдавшиеся в водном растворе, в общем случае описываются схемой³⁶⁻³⁸



Здесь Q, G, G⁻ — соответственно карбонильное соединение, его гидратированная форма и ее анион; A, A⁺ — аммиак или производное аммиака и их протонированная по азоту форма; M, D, M⁺, D⁺ — аддукты — моно- и дикарбинооламины (возможен и трикарбинооламин, T, T⁺ — реакция $\text{HCHO} + \text{NH}_4^+$ ²⁸) и их протонированные по азоту формы; U, U⁺ — продукт дегидратации — непредельное соединение и его протонированная по азоту форма.

В случае вторичных аминов HNXX' реакция с формальдегидом приводит к образованию, кроме M (M⁺), также соответствующего катиона четвертичного аминопроизводного³⁹⁻⁴¹ X'XN(CH₂OH)₂⁺. Аналогичная реакция характерна³⁹ и для третичных аминов XX'X'NCH₂OH, хотя по мнению автора²², здесь может образоваться и соединение XX'X'NCH₂O⁻.

Наряду с основными процессами (1) отмечено³⁶ большое число побочных реакций, из которых наиболее существенное значение^{38, 39} имеют реакции образования циклического trimera



и диамина >C(HNX)_2 .

Введем следующие обозначения констант равновесия основных реакций:

$$L_G = [G]/[Q], \quad (3)$$

$$L_M = [M]/[A][Q], \quad (4)$$

$$L_{M+} = [M^+]/[A^+][Q], \quad (5)$$

$$L_D = [D]/[A][Q]^2, \quad (6)$$

$$L_{D+} = [D^+]/[A^+][Q]^2, \quad (7)$$

$$L_T = [T]/[A][Q]^3, \quad (8)$$

$$L_{T+} = [T^+]/[A^+][Q]^3, \quad (9)$$

$$L_U = [U]/[A][Q], \quad (10)$$

$$L_{U+} = [U^+]/[A^+][Q], \quad (11)$$

и констант кислотной диссоциации:

$$K_G = [G^-][H^+]/[G], \quad (12)$$

$$K_{A+} = [A][H^+]/[A^+], \quad (13)$$

$$K_{M+} = [M][H^+]/[M^+], \quad (14)$$

$$K_{D+} = [D][H^+]/[D^+], \quad (15)$$

$$K_{T+} = [T][H^+]/[T^+]. \quad (16)$$

$$K_{U+} = [U][H^+]/[U^+]. \quad (17)$$

Если реакция проходит с анионом карбонильного соединения (например, анион пировиноградной кислоты) или с анионом нуклеофил (например, анион аминокислоты), то вместо L_M , L_D , K_{M+} , K_{D+} , K_{U+} соответственно имеем L_{M-} , L_{D-} , $K_{M\pm}$, $K_{D\pm}$, $K_{U\pm}$. При реакции аниона карбонильного соединения с анионом-нуклеофилом получим $L_{M\pm}$ и $K_{M\pm}$. В достаточно кислой области значений pH и для аминокислот остаются в силе соотношения (5), (7) и (13)–(15). При этом необходимо иметь в виду, что константа K_{A+} экспериментально не может быть определена и обычно приравнивается⁴² к константе кислотной диссоциации метилового или этилового эфира аминокислоты. Константы же кислотной диссоциации по карбоксильной группе для протонированной формы аминокислоты K'_{A+} , а также константы кислотной диссоциации биполярного иона аминокислоты по протонированному азоту $K_{A\pm}$ определены экспериментально⁴².

Некоторые из указанных выше констант взаимосвязаны:

$$K_{M+} = K_{A+}L_M/L_{M+}, \quad (18)$$

$$K_{D+} = K_{A+}L_D/L_{D+}, \quad (19)$$

$$K_{T+} = K_{A+}L_T/L_{T+}, \quad (20)$$

$$K_{U+} = K_{A+}L_U/L_{U+}. \quad (21)$$

Учитывая незначительное влияние⁴² присоединившегося карбонильного соединения по константу K'_{A+} , и для аминокислот получаем аналогичное соотношение:

$$K_{M\pm} = K_{A\pm}L_{M-}/L_{M+}. \quad (22)$$

Перейдем к рассмотрению уравнений для нахождения констант равновесия из значений среднего предельного полярографического тока (\bar{i}_{np}) восстановления продуктов реакций. Если в схеме (1) пренебречь G^- , D и D^+ , при $c_Q = \text{const}$ (c — общая концентрация; нижний индекс указывает вещество; скобки [] — равновесная концентрация) получа-

ется уравнение³²

$$L_e = \frac{[M] + [M^+] + [U] + [U^+]}{([Q] + [G])([A] + [A^+])} = (L_{M^+} + L_{U^+}) \frac{K_{A^+} \{(L_M + L_U)/(L_{M^+} + L_{U^+})\} + [H^+]}{(1 + L_G)(K_{A^+} + [H^+])} = \\ = \frac{\bar{i}_{\text{пр}}^0 \cdot \bar{i}_{\text{пр}}^0}{(\bar{i}_{\text{пр}}^0 - \bar{i}_{\text{пр}}) (c_A \bar{i}_{\text{пр}}^0 - c_Q \bar{i}_{\text{пр}})} . \quad (23)$$

Из зависимости эффективной константы равновесия L_e от рН определена сумма констант $(L_M + L_U)$ и $(L_{M^+} + L_{U^+})$ (реакция $\text{HCHO} + \text{NH}_2\text{NH}_2$)^{33, 34}, а с помощью дополнительных исследований^{33, 34} — и отдельные константы равновесия. В уравнении (23) $\bar{i}_{\text{пр}}^0$ — предельный ток при таком избытке нуклеофилла, когда дальнейшее увеличение c_A не приводит к росту $\bar{i}_{\text{пр}}$, т. е. при этом практически все карбонильное соединение превращается в полярографируемые продукты; $\bar{i}_{\text{пр}}$ и $\bar{i}_{\text{пр}}^0$ могут иметь как диффузионную, так и кинетическую природу^{30, 32}. Восстановливается^{1, 32, 34} продукт дегидратации U^+ , и если ток диффузионный, то стадии протонирования M и U и стадии дегидратации $M(M^+)$ — достаточно быстрые, а равновесие на стадиях образования аддукта $M(M^+)$ не успевает заметно сместиться у поверхности капельного электрода. Последнее должно соблюдаться и при кинетическом токе³⁰⁻³⁵, который обусловлен замедленными стадиями либо протонирования U , либо дегидратации M^+ (см. ниже).

Если проводить исследование при $c_A = \text{const}$, величина $\bar{i}_{\text{пр}}^0$ определяется при избытке карбонильного соединения; при этом уравнение (23) будет иметь тот же вид, но c_A и c_Q необходимо поменять местами.

При условиях $L_U \gg L_M$ и $L_{U^+} \gg L_{M^+}$ (M и M^+ можно пренебречь) уравнение (23) с учетом (21) принимает более простой вид³²:

$$L'_e = \frac{[U] + [U^+]}{([Q] + [G])([A] + [A^+])} = L_{U^+} \frac{K_{U^+} + [H^+]}{(1 + L_G)(K_{A^+} + [H^+])} = \\ = \frac{\bar{i}_{\text{пр}} \cdot \bar{i}_{\text{пр}}^0}{(\bar{i}_{\text{пр}}^0 - \bar{i}_{\text{пр}})(c_A \bar{i}_{\text{пр}}^0 - c_Q \bar{i}_{\text{пр}})} . \quad (24)$$

Из (24) уже могут быть непосредственно найдены константы равновесия отдельных стадий (в случае реакций различных карбонильных соединений с NH_2NH_2 , за исключением HCHO)^{31, 33, 35}.

Дальнейшее упрощение уравнения (24) достигается при $c_A \gg c_Q$ ^{12, 13, 17, 30, 34}:

$$L'_e = L_{U^+} \frac{K_{U^+} + [H^+]}{(1 + L_G)(K_{A^+} + [H^+])} = \frac{\bar{i}_{\text{пр}}}{(\bar{i}_{\text{пр}}^0 - \bar{i}_{\text{пр}}) c_A} . \quad (25)$$

При $c_Q \gg c_A$ ($c_A = \text{const}$) необходимо заменить в (25) c_A на c_Q . Уравнение (25) применялось в^{12, 13, 17}, но без учета гидратации карбонильного соединения. Кроме того, в^{8, 10-13} вместо $\bar{i}_{\text{пр}}^0$ использован предельный диффузионный ток (\bar{i}_d) карбонильного соединения, что менее точно, поскольку константы диффузионного тока $U(U^+)$ и Q могут отличаться. В случае же кинетического тока замена $\bar{i}_{\text{пр}}^0$ на \bar{i}_d вообще недопустима.

Если $L_M \gg L_U$ и $L_{M^+} \gg L_{U^+}$ (т. е. U и U^+ можно пренебречь), то в (24) и (25) $[U]$, $[U^+]$, L_{U^+} и K_{U^+} должны быть заменены соответственно на $[M]$, $[M^+]$, L_{M^+} и K_{M^+} . При этом вместо U^+ на электроде может восстанавливаться M^+ .

При сохранении в схеме (1) M , M^+ , D , D^+ , а также наличии T , T^+ (реакция $\text{HCHO} + \text{NH}_4^+$)²⁸ и в пренебрежении A , G^- , U и U^+ в работе²⁸

получено уравнение

$$\frac{\bar{i}_{\text{пп}}}{\bar{i}_{\text{пп}}^0} = L_{M^+} \frac{K_{M^+} [H^+]}{(1+L_G) [H^+]} c_Q + L_{D^+} \frac{K_{D^+} [H^+]}{(1+L_G)^2 [H^+]} c_Q^2 + L_{T^+} \frac{K_{T^+} [H^+]}{(1+L_G)^3 [H^+]} c_Q^3, \quad (26)$$

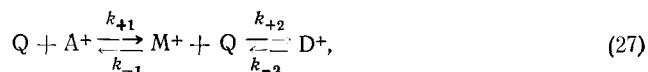
но без учета гидратации Q. При выводе (26) принималось²⁸, что $c_Q \gg c_A$ ($c_A = \text{const}$) и что восстанавливается сумма продуктов $M^+ + D^+ + T^+$. Величину $\bar{i}_{\text{пп}}^0$ определяли при большом избытке Q. Если в схеме (1) присутствует и A, то в знаменателе всех слагаемых правой части (26) вместо $[H^+]$ необходимо подставить $(K_{A^+} + [H^+])$. При $[H^+] \gg K_{A^+} (K_{M^+}, K_{D^+}, K_{T^+})$ или $[H^+] \ll K_{A^+} (K_{M^+}, K_{D^+}, K_{T^+})$ уравнение (26), а также (26) с учетом в знаменателе члена $(K_{A^+} + [H^+])$, можно значительно упростить^{23, 24, 26, 41}. К тому же при этом в равновесии отсутствовал трикарбинол T(T^+) (реакции HCHO + аминокислоты^{24, 25}, HCHO + $\overset{+}{NH_3}OH^{26}$, HCHO + $(CH_3)_2NH_2^{40, 41}$, и третье слагаемое в (26) (с c_Q^3) было исключено. Нахождение с помощью уравнений типа (26) констант равновесия проводилось^{23–26, 28, 41} графическим методом, аналогичным методу определения констант равновесия ступенчатых реакций комплексообразования на основе исследования потенциалов⁴³ (потенциометрия) или потенциалов полуволны⁴⁴ (полярография).

Для описания равновесия реакций с участием $NH_2NHCONH_2^{17, 30}$ использование (25) возможно без каких-либо изменений (вследствие доминирования $U + U^+$). В то же время в изученных работах^{8, 10–13} реакциях с участием NH_3 , NH_2RCOO^- , $NH_2CH_2CH_2OH$ при избытке нуклеофила, по-видимому, доминировал аддукт $M^{8, 10, 11}$ или $M + M^+^{12, 13}$, и из (25) определяли^{8, 10–13} не $L_{U^+}(L_U)$ и K_{U^+} , как полагали авторы^{8, 10–13}, а скорее $L_{M^+}(L_M)$ и K_{M^+} . К этому вопросу мы еще вернемся.

Одноступенчатое взаимодействие (доминирование M^+ в реакциях HCHO + аминокислоты в кислой среде²⁹ и доминирование M в реакции HCHO + $NH_2CH_2CH_2OH^{45, 46}$ при избытке $NH_2CH_2CH_2OH$) исследовано полярографически с использованием уравнений (26), но только с первым слагаемым (аминокислоты), и (25) с заменой L_{U^+} и K_{U^+} соответственно на L_{M^+} и $K_{M^+}(NH_2CH_2CH_2OH)$. Незначительная концентрация D^+ в случае аминокислот с первичной аминогруппой в кислой среде²⁹, по-видимому, обусловлена относительно низкой величиной L_{D^+} , что подтверждается данными кинетического^{24, 29}, а также других методов⁴⁷.

Следует отметить, что при полярографическом исследовании²⁴ реакций HCHO + аминокислоты в щелочной среде для повышения величины $\bar{i}_{\text{пп}}(\bar{i}_{\text{пп}}^0)$ пробы полярографировали в кислой среде. Предельный ток при этом уменьшался со временем t , и для расчетов брались значения $\bar{i}_{\text{пп}}(\bar{i}_{\text{пп}}^0)$, экстраполированные к $t=0$. Эта экстраполяция облегчалась тем, что кинетическое уравнение зависимости $\bar{i}_{\text{пп}}(\bar{i}_{\text{пп}}^0)$ от времени имело первый порядок²⁴, который объясняется быстрым и почти полным распадом D^+ до M^+ и восстановлением $M^+(L_{D^+}/L_{M^+} \ll L_{M^+})$. Таким образом, хотя в кислом растворе наблюдалась волна только M^+ , но высота этой волны соответствовала сумме концентраций аддуктов $[M] + [D]$, образующихся в щелочной среде.

В отличие от этих реакций, равновесия HCHO + $\overset{+}{NH_3}OH^{26}$ и HCHO + $\overset{+}{NH}_4^{28}$ в кислой среде:



также исследованные полярографическим методом, характеризуются обратным соотношением $L_{D^+}/L_{M^+} \gg L_{M^+}$, что, по-видимому, обусловлено значительно меньшим, чем в случае с аминокислотами влиянием стерических препятствий. С учетом соотношения $k_{-1} \gg k_{+2}$,²⁷ что скорее всего должно быть характерно и для аминокислот (сторический эффект), разложением $M^+ + D^+$ (аминокислоты) на исходные вещества по реакции первого порядка нельзя было бы объяснить, допустив равновесие на стадии $D^+ \rightleftharpoons M^+ + Q$. Здесь необходимо, как указано выше, принять (с учетом очень низкой величины L_{D^+}/L_{M^+} и, следовательно, $k_{-2} \gg k_{+2}$) быстрое и практически полное разложение D^+ до M^+ и медленное разрушение M^+ на исходные Q и A^+ по кинетическому уравнению первого порядка²⁴. Следует отметить, что при проведении реакций $HCHO +$ аминокислоты в щелочной среде и полярографировании проб в кислой среде²⁴ при избытке $HCHO$ легко достигали значения \bar{i}_{np}^0 . Проведение же этих реакций в кислой среде, в которой осуществляли и полярографирование²⁹, не позволяло вследствие низкой величины L_{M^+} достигнуть \bar{i}_{np}^0 даже при очень большом избытке $HCHO$. Поэтому для расчета L_{M^+} ²⁹ использовали величины \bar{i}_{np}^0 , полученные при проведении реакций в щелочной среде²⁴.

Равновесия (1) полярографически можно исследовать и по волне карбонильного соединения^{14, 16, 19}, однако возможности метода при этом ограничены: 1) применение только избытка нуклеофилла затрудняет изучение равновесия образования $D(D^+)$ и тем более $T(T^+)$; 2) волна карбонильного соединения может быть искажена наложением процесса восстановления продукта реакции²².

Поскольку в процессе полярографирования на электроде расходуются либо продукты реакции, либо исходное вещество, возможно смешение равновесия у поверхности электрода. В результате этого возникает экзальтация предельного тока⁴⁸, и значения \bar{i}_{np} становятся не пригодными для достаточно точного нахождения по ним констант равновесия исследуемых реакций. Степень подобной экзальтации \bar{i}_{np} будет тем большей, чем больше величины констант скорости первой ступени реакций типа (27) при условии восстановления M , D и $T(M^+, D^+, T^+)$. Показано⁴⁸, что рассматриваемое влияние не будет вносить большой ошибки, если величина $k_{-1} \leq 0,1 \div 0,2 \text{ сек}^{-1}$, а при восстановлении исходного вещества Q и наличии только стадии образования M ^{14, 16} величина $k_{+1}[A] \leq 0,1 \div 0,2 \text{ сек}^{-1}$. Это правило сохраняется⁴⁸ при восстановлении (а также окислении) веществ как с диффузионным, так и с кинетическим ограничениями, но в последнем случае ограничения не должны быть связаны со смешением у поверхности электрода равновесия исследуемых реакций. Причиной кинетического ограничения может быть либо замедленная протонизация аддуктов $M(D, T)$ ²⁸ или продукта дегидратации³¹⁻³⁵ (аддукты D и T отсутствуют и восстанавливается U , либо под влиянием U^+ происходит каталитическое выделение водорода³⁰). Этот же вывод распространяется на предельный кинетический ток, обусловленный замедленной дегидратацией аддукта M (восстанавливается U)^{32, 33}.

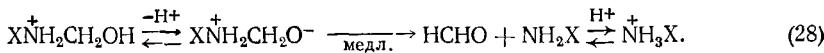
Отметим, что константы скорости распада аддуктов M^+ на исходные вещества (реакции $HCHO +$ аминокислоты), исследованные полярографическим методом²⁴, оставались в кислом растворе достаточно низкими (табл. 1), чтобы вызвать при изучении равновесия²⁴ нежелательную экзальтацию \bar{i}_{np} . При этом величины k_{+1} и k_{-1} заметно зависели от природы аминокислоты, и наблюдавшийся рост k_{-1} с увеличением как $-I$, так и $+I$ -эффектов заместителя X (табл. 1) можно объяснить на осно-

ТАБЛИЦА 1

Константы предельного тока ($I_{\text{пр}}^0$, мкА·ммоль $^{-1}$ ·мг $^{-2/3}$ ·сек $^{1/2}$) восстановления аддукта $\text{CH}_2(\text{OH})\text{NH}_2\text{X}^{24}$, константы скорости образования этого аддукта из моногидрата формальдегида и аминокислоты (k_{+1}^{29}), константы скорости его разложения (k_{-1}^{24}) на исходные вещества и константы кислотной диссоциации соответствующих аминокислот по карбоксильной группе ($K'_{\text{A}+}^{40}$). Константы скорости определены при pH ~1 и 25° С

Аминокислота	X	$I_{\text{пр}}^0$	$k_{+1} \cdot 10^4$, л/моль·сек	$k_{-1} \cdot 10^3$, сек $^{-1}$	$\text{p}K'_{\text{A}+}$
β-Аланин	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0,55	—	0,19	3,55
Глицин	CH_2COOH	0,91	5,6	3,0	2,35
α-Аланин	$\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_3$	1,5	0,68	3,4	2,35
Норвалин	$\text{CH}(\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	2,7	1,4	3,8	—
Норлейцин	$\text{CH}(\text{COOH})(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	2,5	1,1	4,5	2,34
Лейцин	$\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,5	—	5,2	2,33
α-Аминоадипиновая	$\text{CH}(\text{COOH})(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	2,4	—	6,7	—
Валин	$\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(3,4)	2,9	8,8	2,29
Глутаминовая	$\text{CH}(\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	2,5	—	12,8	2,30
β-Фенил-α-аланин	$\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2,7	—	17,6	2,11
Аспарагиновая	$\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	2,7	—	26,0	1,99

вании кинетической схемы Кордеса и Джэнкса⁵⁰:



Заместитель X с $-I$ -эффектом ускоряет замедленную стадию (преобразование индукционного эффекта, облегчающего разрыв связи C—N); ускорение реакции с ростом $+I$ -эффекта заместителя X обусловлено доминированием стерического фактора, что проявляется в смещении исходной равновесной стадии вправо. У глицина также доминирует стерический эффект, и поскольку он меньше, это приводит к относительно низкой величине k_{-1} (табл. 1). Корреляция значений k_{-1} и $K'_{\text{A}+}$ (табл. 1) подтверждает указанную роль индукционного и стерического факторов. Можно также проследить влияние стерического фактора на величину k_{+1} (табл. 1). За исключением глицина, этот эффект доминирует на равновесной стадии депротонизации нуклеофилла (рост k_{+1} с увеличением $+I$ -эффекта). У глицина пониженные стерические препятствия, по-видимому, более сильно проявляются на замедленной стадии взаимодействия с HCHO, что и приводит к относительно большой величине k_{+1} (табл. 1). Схема (28) позволяет также понять причину увеличения k_{-1} с ростом pH²⁴ без необходимости учета заметного количества дважды протонированной частицы M^{2+} ²⁴ (по азоту и кислороду).

Достаточно медленна и реакция взаимодействия $\text{HCHO} + \text{NH}_3\text{OH}$, поскольку предельный ток имеет диффузионную природу⁵¹. Для данной реакции была получена (полярографическим методом)^{26, 27} лишь константа скорости распада D^+ на M^+ и Q ($k_{-2} = 2 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$).

С увеличением pH раствора скорость реакций образования $M(D, T)$, а также U заметно возрастает. Так, на основании кинетических данных (полярографический метод)¹⁰ для реакции $\text{CH}_3\text{COCOO}^- + \text{NH}_3$ (pH 9,25) можно полагать⁴⁸, что автор¹⁰ работал на грани достаточно надежного приложения метода для исследования равновесия этой реакции по величинам $\bar{I}_{\text{пр}}$. Скорость образования аддукта M в реакции пиридин-4-карбоксальдегида с метиламином при pH=10,5 настолько велика, что кинетика здесь контролируется стадией дегидратации карбонильного соединения⁵². Для этой стадии дегидратации получено⁵² (метод остановки струи) значение $k_{-1} = 58$ сек $^{-1}$, это означает, что при полярографическом

восстановлении M произойдет значительная экзальтация i_{np} , и полярографический метод становится не пригодным для изучения равновесия реакции образования этого аддукта.

Сложнее зависимость от pH скорости реакций $Q + A(A^+) \rightarrow U(U^+)$, поскольку эти реакции проходят через образование и дегидратацию $M(M^+)$, и с изменением pH , как показал Дженкс^{37, 53}, происходит изменение скоростью определяющей стадии. Однако и здесь во многих случаях сравнительно просто решается вопрос о степени искажающего влияния проходящих у поверхности электрода реакций образования промежуточного аминокарбина (восстановление U)^{17, 31-35}. Дело в том, что в большинстве подобных реакций равновесными концентрациями $M(M^+)$ по сравнению с концентрациями $U(U^+)$ можно пренебречь, и поэтому в расчетах необходимо пользоваться не равновесными и кинетическими параметрами отдельных стадий, а общей константой равновесия и эффективной константой скорости взаимодействия $Q + A(A^+) \rightarrow U(U^+)$.

Для реакции $(CH_3)_2CO + NH_2OH \xrightarrow{+} NH_3OH$ наибольшее значение k_{-1} получается³⁷ в достаточно кислых растворах (величина L_{U^+} для расчетов взята из⁵⁴), но и эта величина ($k_{-1} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹) значительно меньше нижнего допустимого предела⁴⁸. По-видимому, этот же вывод можно распространить и на реакции алифатических карбонильных соединений с гидразином (образование и восстановление гидразонов)³¹⁻³⁵, хотя и отсутствуют прямые кинетические измерения. Об этом свидетельствует постоянство величин констант равновесия в широком интервале концентраций нуклеофила³¹⁻³⁵.

Найденные в работах^{38, 39, 47, 55, 56} величины констант равновесия побочных реакций нуклеофилов с карбонильными соединениями (образование циклического тримера (2) и диамина) показывают, что в условиях полярографического исследования^{24, 29} концентрации этих продуктов незначительны. Лишь анион глицина в данных условиях (щелочной раствор)²⁴ дает заметную концентрацию тримера, но и она не превышает 9%.

В схеме (1) указана и кислотная диссоциация гидратированной формы карбонильного соединения, однако в большинстве работ $[H^+] \gg K_b$, и поэтому данным процессом можно пренебречь. В то же время полярографические данные²⁴ равновесия реакций HCHO с аминокислотами в щелочной среде недавно были уточнены²⁵ с учетом кислотной диссоциации $CH_2(OH)_2$.

Следует отметить, что в условиях полярографического исследования при обычных температурах и относительно невысоких концентрациях карбонильного соединения влиянием дополнительной (помимо гидратации) дезактивации карбонильного соединения (например, за счет поликонденсации⁵⁷, альдольной конденсации или реакции Канниццаро⁵⁸) чаще всего также можно пренебречь, во всяком случае когда речь идет об обычно получаемой точности констант равновесия $\pm (10-30)\%$. При определении i_{np}^0 концентрация HCHO в некоторых случаях достигала²⁸ довольно большой величины ($7,0 M$), но при этом побочные реакции карбонильной группы не принимались во внимание, поскольку целью этих опытов было лишь практическое полное превращение нуклеофила в полярографируемые продукты.

В табл. 2-7 представлены значения констант равновесия, в том числе полученные и не полярографическим методом, для реакций нуклеофилов с различными карбонильными соединениями. При этом приводится достаточно полная сводка констант равновесия (см. табл. 6, 7) для протонированных форм, поскольку полярографический метод благодаря высокой чувствительности особенно перспективен при исследовании по-

ТАБЛИЦА 2

Коэффициенты равновесия (L_M) реакций $RR'CO + H_2NX \rightleftharpoons RR'C(OH)NHX$ при 20—30° С

$RR'CO$	H_2NX	NH_3 ($pK_A = 9,25$)				$\sigma\text{-Азотин } CH_3CH(NH_2)COO^-$ ($pK_A = 9,87$)				$H_2NCH(NCOO^-)$ ($pK_A = 9,88$)			
		L_G	L_M, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_M^B, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_M^T, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу		
Циклопентанон	—	—	1,6·10 ⁻³	Π	13	8,0·10 ⁻²	Π	13	0,190	Π	13		
α -Метилпикногексан ($CH_3)_2CO$	2,0·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³	Π	13	—	—	—	—	2,4·10 ⁻²	Π	13		
Циклогексанон	—	4,0·10 ⁻³	Π	12	—	—	—	—	6,8·10 ⁻²	Π	12		
C_6H_5CO	9,8·10 ⁻³	9,8·10 ⁻³	Π	13	3,0·10 ⁻²	Π	13	—	7,2·10 ⁻²	Π	13		
C_6H_5CHO	—	$L_M = 0,40$	Π	8	—	—	—	—	—	—	—		
$C_6H_5COOCOO^-$	—	0,15	Π	8	—	—	—	—	—	—	—		
$CH_3S-CO-COCH_3$	—	0,45	Π	8	—	—	—	—	—	—	—		
$CH_3S-CO-COO^-$	5,4·10 ⁻²	$L_M = 0,26$	Π	8, 10	$L_{M^2} = 0,98$	Π	8, 11	$L_{M^2} = 2,6$	Π	Π	8, 11		
$CH_3(CH_2)_2CHO$	0,48	14,6	С	59	—	—	—	—	—	—	—		
$CH_3(CH_2)_2CHO$	0,72	18,1	С	59	—	—	—	—	—	—	—		
CH_3CH_2CHO	1,4	1,4·10 ²	С	59	26	Π _T , Cy	38	47	—	—	—		
»	»	8,9 ^a	Π _T	38	—	—	—	—	—	—	—		
»	»	1,3	Π	8	—	—	—	—	—	—	—		
»	2,0·10 ³	1,5·10 ⁶	Π	28	4,8·10 ⁴	Π _T	60	3,2·10 ⁵	—	—	60		
»	»	—	—	—	4,4·10 ⁴	Π _T	61	1,2·10 ⁵	Π _T	—	61		
»	»	—	—	—	4,6·10 ⁴	Π _T	62	1,3·10 ⁵	Π	24, 25	—		
»	»	—	—	—	4,8·10 ⁴	Π	24, 25	1,8·10 ⁵	Cy, Π _T , И	47	—		
»	»	—	—	—	4,2·10 ⁴	Π _T	39	—	—	—	—		
»	»	—	—	—	4,4·10 ⁴	Cy, И, Π _T	47	—	—	—	—		

Методы: Π — полярографический; С — спектрофотометрический; Π_T — потенциометрический (pH); Cy — сульфитный; И — иодиметрический.а $L_D = 1,9 \cdot 10^3$ из 38; б $L_D = 5,2 \cdot 10^8$ и $L_T = 1,4 \cdot 10^{13}$ из 24, 25, 39, 47, 60, 61; в $L_M = 1,4 \cdot 10^3$ из 24, 25, 39, 47, 60, 61; г L_M — для HCHO; L_D — для HCO; $L_D = (1,2 - 4,4) \cdot 10^9$.

3 24, 25, 47, 61.

ТАБЛИЦА 3

Константы равновесия (L_M) реакций $RR'CO + H_2NX \rightleftharpoons RR'C(OH)NHX$ при 20—25° С

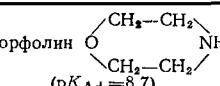
H ₂ NX		Лейцин $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COO^-$ ($pK_{A\pm}=9,74$)				Аспарагиновая кислота —OOCCH ₂ CH(NH ₂)COO ⁻ ($pK_{A\pm}=10,00$)				CH ₃ NH ₂ ($pK_{A+}=10,62$)			(CH ₃) ₂ CHNH ₂ ($pK_{A+}=10,63$)		
RR'CO	L_G	L_M^Γ, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_M^D, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_M, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_M, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу		
$(CH_3)_2CO$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	—	0,22	С	63	$4,9 \cdot 10^{-2}^b$	Т	65		
$(CH_3)_2CHCHO$	$0,44$	—	—	—	—	—	—	$1,3 \cdot 10^{26}$	С, Пт	64	486	С, Пт	64		
CH_3CHO	$1,4$	55	Пт, Су	38, 56	47	Пт, Су	38, 56	—	—	—	—	—	—		
HCHO	$2,0 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^4$	Пт	60	$3,1 \cdot 10^4$	П	24, 25	$3,0 \cdot 10^6$	Кр, Су, И	55	—	—	—		
»	»	$4,0 \cdot 10^4$	Пт	62	$3,0 \cdot 10^4$	Пт, Су	47	—	—	—	—	—	—		
»	»	$4,8 \cdot 10^4$	П	24, 25	$5,2 \cdot 10^{4a}$	Пт	61	—	—	—	—	—	—		
«	»	$4,2 \cdot 10^4$	Пт, Су	47	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

Методы: Кр — криоскопический; Т — кислотно-основное титрование; остальное см. табл. 2.

^a 30° С; ^b 35° С; ^c в C_2H_5OH ; ^Г L_M^Γ ; для HCHO значение $L_{D-} = (1,2-1,8) \cdot 10^6$ из 24, 25, 47, 60, 62; ^Д L_{M^\pm} ; для HCHO $L_{D^\pm} = (0,92-2,2) \cdot 10^8$ из 24, 25, 47, 61.

ТАБЛИЦА 4

Константы равновесия (L_M) реакций $RR'CO + H_2NX(HNXX') \rightleftharpoons RR'C(OH)NHX(RR'C(OH)NXX')$ при 20—25° С

H ₂ NX(HNXX')		$n-C_4H_9NH_2$ ($pK_{A+}=10,60$)				NH ₂ OH ($pK_{A+}=5,97$)				H ₂ NC ₂ H ₄ OH ($pK_{A+}=9,50$)				Морфолин  ($pK_{A+}=8,7$)		
RR'CO	L_G	L_M, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_M, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_M, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_M, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_M, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу
$(CH_3)_2CO$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	П	20	1,0 ^b	С	37	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$CH_3COOCOO^-$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	60 ^Г	С	37	3,3 ^Г	П	8	—	—	—	—	—	—
$(CH_3)_2CHCHO$	$0,44$	$1,0 \cdot 10^{2a}$	С, Пт	64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH_3CHO	$1,4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	Пт	38
HCHO	$2,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{6b}$	Пт	39	—	—	—	$5,8 \cdot 10^4$	П	45, 46	$1,6 \cdot 10^6$	Пт	38, 39	—	—	—
Циклогексанон	—	—	—	—	6,5	С	37	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_6H_5CHO	—	—	—	—	11,3	С	37	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Методы см. табл. 2.

^a 35° С; ^b реакция с $t-C_4H_9NH_2$; ^c $L_U=1,1 \cdot 10^6$ и $L_{U+}=63^{54}$; ^Г L_M^- .

ТАБЛИЦА 5

Константы равновесия L_U реакций $RR'CO + H_2NX \rightleftharpoons RR'C=NX + H_2O$ при 25° С

H_2NX	$NH_2NHCONH_2(pK_{A+}=3,43)$			$NH_2NH_2(pK_{A+}=8,1)$			
	$RR'CO$	L_G	L_U, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_U, M^{-1}	Метод
Глюкоза	—	16	П; И; С	21	—	—	—
$(C_2H_5)_2CO$	—	38	И	66	—	—	—
$CH_2(OH)COCH_2OH$	—	$1,4 \cdot 10^2$	П	30	—	—	—
Циклопентанон	—	$6,8 \cdot 10^2$	И	66	—	—	—
»	—	56	П	17	—	—	—
Циклогексанон	—	$5,0 \cdot 10^2$	И	54	—	—	—
»	—	$4,9 \cdot 10^2$	И	66	—	—	—
»	—	$1,9 \cdot 10^2$	П	17	—	—	—
$CH_3COC_2H_5$	—	—	—	—	$4,3 \cdot 10^3$	П	33
$(CH_3)_2CO$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^2$	И	54	$2,4 \cdot 10^3$	П	33
»	—	$3,1 \cdot 10^2$	И	66	—	—	—
»	—	76	П	17	—	—	—
$C_6H_5COCH_3$	—	$3,8 \cdot 10^2$	П	17	—	—	—
$CH_3CO(CH_2)_2COO^-$	—	—	—	—	$3,5 \cdot 10^3$	П	35
CH_3COCOO^-	—	$2,4 \cdot 10^{5a}$	И	54	^b 6	—	—
CH_3CH_2CHO	0,72	—	—	—	$2,5 \cdot 10^5$	П	33
$CH_2(OH)CHO$	—	$4,0 \cdot 10^4$	П	30	—	—	—
$CH_2(OH)CH(OH)CHO$	—	$4,0 \cdot 10^4$	П	30	—	—	—
CH_3CHO	1,4	$7,7 \cdot 10^4$	И	54	$1,9 \cdot 10^6$	П	31, 33
»	—	$9,1 \cdot 10^4$	П	17	—	—	—
$(CH_3)_3CCHO$	0,24	$6,2 \cdot 10^4$	И	54	—	—	—
Фурфурол	—	$1,3 \cdot 10^{5b}$	И	^c 4	—	—	—
C_6H_5CHO	—	$3,2 \cdot 10^5$	И	54	—	—	—
»	—	$>5 \cdot 10^4$	П	17	—	—	—
»	—	$4,5 \cdot 10^5$ ^d	С	67	—	—	—
HCHO	$2,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^7$	Пт	52	$5,8 \cdot 10^8$ ^d	П	33, 34

Методы см. табл. 2.

^a $L_U = L_M = 10,5$ из ³⁷; ^b $L_M = 25,5$ из ³⁷; ^c $L_M = 1,1$ из ³⁷; ^d $L_M = 1,3$ из ⁶⁸; ^e $L_M = 1,9 \cdot 10^9$ из ³⁴.

добных равновесий. Следует отметить, что изучение равновесия для протонированных форм нуклеофила и продуктов, впервые подробно проведенное в полярографических исследованиях ^{12, 17, 25}, позволяет в значительной степени исключить искажающее влияние циклизации продукта ^{39, 47}. Для учета гидратации карбонильных соединений (что делалось лишь в немногих работах, эффективные же константы равновесия трудно сопоставимы) нами выбраны наиболее надежные значения L_G ⁶⁹ (табл. 2—7). Для карбонильных соединений, значения L_G которых не были определены, в расчетах принято $L_G \ll 1$, хотя, по-видимому, это не всегда соблюдалось (например, для $CH_2(OH)COCH_2OH$, $CH_2(OH) \cdot CH(OH)CHO$, $CH_2(OH)CHO$ в табл. 5, 7.) В табл. 1—7 также приведены величины констант кислотной диссоциации исходного нуклеофила, взятые из ¹⁰. Кроме того, для некоторых аминокислот в кислой среде указаны величины K_{A+} , которые, как отмечалось выше, были приняты равными значениям K_{A+} метиловых или этиловых эфиров соответствующих аминокислот ^{70—72}.

Воспроизводимость значений констант равновесия в различных работах с использованием полярографии и других методов в ряде случаев достаточно хорошая: реакции формальдегида с α -аланином и глицином (табл. 2), лейцином и аспарагиновой кислотой (табл. 3), диметиламином (табл. 6). В некоторых же случаях пока можно говорить лишь о воспроизводимости в пределах одного порядка величин, особенно это касается констант равновесия L_D (табл. 2, 3). Величины L_M для реакций

$\text{RR}'\text{CO} + \text{NH}_3$ из работы⁵⁹ (табл. 2), по-видимому, имеют завышенное значение вследствие неучтенной, как полагают авторы³⁸, реакции циклизации аддукта. Кажется также завышенной величина L_m (табл. 2), найденная из L_{M+} и K_{M+} для реакции $\text{HCHO} + \text{NH}_3$.²⁸ Однако установленная в работе²⁸ стехиометрия реакций в кислой среде исключает

ТАБЛИЦА 6

Константы равновесия L_{M+} реакций $\text{RR}'\text{CO} + \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{H}_2\overset{+}{\text{N}}\text{XX}') \rightleftharpoons \text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2\text{X}(\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{NHXX}')$ при 20—25° С

$\text{RR}'\text{CO}$	$\text{HCHO}, L_G=2,0 \cdot 10^3$			$\text{CH}_3\text{CHO}, L_G=1,4$				
	$\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}(\text{H}_2\overset{+}{\text{N}}\text{XX}')$	pK_{A+}	L_{M+}, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу	L_{M+}, M^{-1}	Метод	Ссылка на литературу
$\text{NH}_3\overset{+}{\text{OH}}$	5,97	$(1,7-1,8) \cdot 10^4$ ^a	П	26	—	—	—	—
Аспарагиновая кислота	—	$8,0 \cdot 10^2$	Пт, Су, И	47	0,34	Пт, Су	38, 56	38, 56
Лейцин	7,57	$1,8 \cdot 10^2$	Пт, Су	47	0,41	Пт, Су	38, 56	—
Глицин	7,64	$5,0 \cdot 10^2$	П	29	—	—	—	—
»	»	$1,3 \cdot 10^3$	Пт, Су, И	47	0,72	Пт, Су	38, 56	—
α -Аланин	7,74	60	П	29	—	—	—	—
»	»	$2,8 \cdot 10^2$	Пт, Су, И	47	0,17	Пт, Су	38, 56	—
Норвалин	—	90	П	29	—	—	—	—
Норлейцин	—	90	П	29	—	—	—	—
Валин	—	96	П	29	—	—	—	—
»	—	72	Пт, Су, И	47	—	—	—	—
Морфолин	8,7	$(3,8-4,2) \cdot 10^3$	Кр, Су, М	55	0,17	Пт, Су	38	—
»	—	$1,8 \cdot 10^3$	Пт	39	—	—	—	—
β -Аланин	9,06	—	—	—	0,65	Пт, Су	38, 56	—
NH_4^+	9,25	266	П	28	$\leq 2,4 \cdot 10^{-2}$	Су	38	—
γ -Аминомасляная кислота	9,71	—	—	—	0,62	Пт, Су	38, 56	—
ϵ -Аминокапроновая кислота	10,30	—	—	—	0,65	Пт, Су	38, 56	—
Саркозин	—	$4,4 \cdot 10^2$	Пт	39	—	—	—	—
Пролин	—	$1,0 \cdot 10^3$	Пт	39	—	—	—	—
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{NH}_3}$	10,62	$2,6 \cdot 10^3$	Кр, Су, М	55	—	—	—	—
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{NH}_2}$	10,71	$(3,2-4,0) \cdot 10^3$	Кр, Су, М	50	—	—	—	—
»	—	$3,4 \cdot 10^3$	Пт	39	—	—	—	—
»	—	$6,0 \cdot 10^3$	П	40, 41	—	—	—	—
Пиперидин	11,12	$3,0 \cdot 10^3$	Пт	39	—	—	—	—
Пирролидин	11,27	$2,8 \cdot 10^3$	Пт	39	—	—	—	—

Методы: М — меркуриметрический, остальные см. табл. 2, 3.

^a $L_{D+} = (6 \div 12) \cdot 10^8$ из ²⁸; ^b $L_{D+} = 7,2 \cdot 10^4$; $L_{T+} = 1,6 \cdot 10^8$ из ²⁸.

вероятность циклизации аддукта, тем более что один из возможных продуктов циклизации — гексаметилентетрамин — полярографически неактивен⁷³. Предположение об образовании в реакции $\text{HCHO} + \text{NH}_3^+$ подобного продукта циклизации с несколькими атомами азота типа (2) или гексаметилентетрамина должно быть отвергнуто и по причине отсутствия двух скачков титрования, соответствующих сильной и слабой (для продукта реакции $pK_{A+} \approx 5$) кислотам. Допустить же близость величин pK_{A+} нескольких протонированных по азоту групп продукта циклизации нельзя из-за сильного индукционного эффекта (например, у пиперазина $pK_{A2+} = 5,57$ и $pK = 9,81$). В то же время установленное в

работе²⁸ образование в реакции $\text{HCHO} + \text{NH}_4^+$ моно-, ди- и триметилольных производных NH_3 с близкими значениями $pK_{\text{A}+} = 4,3 \div 4,5$ вполне обосновывает одноступенчатое титрование аддуктов как кислот, по силе близких к уксусной кислоте. Другая возможная причина, объясняющая повышенное значение $L_m(\text{HCHO} + \text{NH}_3)^{28}$, — образование не аддукта $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, а продукта дегидратации $\text{NH}=\text{CH}_2$. Однако вряд ли возможно существование $\text{NH}=\text{CH}_2$ в растворе в заметной концентрации вследствие сильной склонности этого соединения к циклизации³⁶. Пред-

ТАБЛИЦА 7

Константы равновесия ($L_{\text{U}+}$) реакций $\text{RR}'\text{CO} + \text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\text{X} \rightleftharpoons \text{RR}'\overset{+}{\text{C}}=\overset{+}{\text{NH}}\text{X} + \text{H}_2\text{O}$ при 25° С

$\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\text{X}$	$\overset{+}{\text{NH}}_3\text{NHCONH}_2$ ($pK_{\text{A}+}=3,4$)		$\overset{+}{\text{NH}}_3\text{NH}_2$ ($pK_{\text{A}+}=8,19$)		
$\text{RR}'\text{CO}$	L_G	$L_{\text{U}+}, M^{-1}$	Ссылка на литературу	$L_{\text{U}+}, M^{-1}$	Ссылка на литературу
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	—	0,38	17	—	—
Циклопентанон	—	0,40	17	—	—
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	—	—	—	0,63	33
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{CO}}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,5*	54	1,1	33
»	—	0,55	17	—	—
Циклогексанон	—	1,04	17	—	—
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$	—	5,0	30	—	—
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$	—	—	—	1,6**	35
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	—	—	—	2,3	35
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$	—	6,6	30	—	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	0,72	—	—	86	33
CH_3CHO	1,4	$3,2 \cdot 10^{2*}$	54	$4,3 \cdot 10^2$	31, 33
»	»	42	17	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	—	$6,7 \cdot 10^{2*}$	54	—	—
»	—	>40	17	—	—
Фурфурол	—	$8,3 \cdot 10^{2*}$	54	—	—
CH_3COCOOH	2,4	$1,0 \cdot 10^3*$	54	—	—
HCHO	$2,0 \cdot 10^3$	—	—	$7,4 \cdot 10^4***$	33, 34

* Иодометрический метод, в остальных случаях — полярографический.

** $L_{\text{U}\pm}$:

*** $L_{\text{M}+} = 2,4 \cdot 10^5$ из ³⁸.

ставляется более вероятным образование на основе аддукта достаточно устойчивого циклического гидрата:



что и приводит к повышению величины L_m .

Другие нуклеофилы (табл. 2), как и другие карбонильные соединения, из-за стерических препятствий, образуют менее устойчивые циклические гидраты типа (29), и поэтому для них не характерно аномально высокое значение L_m (табл. 2). То же можно сказать о протонированной форме аддукта, включая аддукт, получаемый в реакции $\text{HCHO} + \text{NH}_4^+$ ²⁸. Здесь повышенная общая гидратация как исходного протонированного нуклеофила, так и протонированного аддукта исключает существенное влияние на величину $L_{\text{M}+}$ образования циклического гидрата. Поэтому значения $L_{\text{M}+}$ для реакции $\text{HCHO} + \text{NH}_4^+$ и других аналогичных реакций достаточно сопоставимы (табл. 6). Правда, не

ясна причина более низких значений L_{M^+} для реакций $\text{HCHO} + \overset{+}{\text{NH}_3}\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{HCHO} + \overset{+}{\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3)\text{COOH}}$ из работы²⁹ по сравнению с данными⁴⁷, тем более что значения L_{M^+} в этих работах для реакций с участием валина близки (табл. 6). Следует отметить, что достоверность данных²⁹ подтверждена также кинетическими измерениями (см. табл. 1)^{24, 29}.

Связь между реакционной способностью и природой карбонильного соединения в реакциях с одним и тем же нуклеофилом рассматривалась на основе уравнения Гамметта (ароматические карбонильные соединения⁶⁷) и уравнения Тафта (алифатические карбонильные соединения^{33, 59}). Был показан рост констант равновесия с увеличением положительного заряда на карбонильном углероде (табл. 2—7).

В реакциях алифатических карбонильных соединений с аммиаком, первичными аминами, аминоспиртами и аминокислотами концентрациями продуктов дегидратации $U(U^+)$ обычно можно пренебречь. Если иметь в виду алифатические альдегиды, то основная причина незначительной способности образующихся здесь аддуктов $M(M^+)$ к дегидратации обусловлена суммарным электроноакцепторным эффектом заместителей у карбонильной группы⁴, что затрудняет протонизацию кислорода гидроксильной группы в M и тем более в протонированной по азоту форме M^+ . Казалось бы, алифатические кетоны должны были бы приводить к смещению равновесия в сторону продукта дегидратации, что и предполагалось в работах^{8—13, 63}. Однако и здесь (по-видимому, из-за недостаточно большого электронодонорного эффекта) равновесие заканчивается преимущественным образованием аддуктов $M(M^+)$, о чем свидетельствует сопоставление с другими константами равновесия (табл. 2, 6).

Для реакций с участием NH_2OH в работе³⁷ раздельно найдены L_M и L_U . Следует отметить более высокие величины L_M для NH_2OH , $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$ и NH_2NH_2 по сравнению с другими нуклеофилами, что было объяснено³⁷ стабилизацией в первом случае аддукта за счет внутримолекулярной водородной связи. Более низкое при этом значение L_M у фурфурола и бензальдегида (табл. 5) вызвано³⁷ эффектом сопряжения карбонильной группы и ароматического кольца. Влияние внутримолекулярной водородной связи в исходном карбонильном соединении на кинетику реакций с участием NH_2OH было отмечено в работе Кнорре и Эмануэля⁷⁴.

Имеется ряд реакций (табл. 5, 7), равновесие в которых между $M(M^+)$ и $U(U^+)$ практически смещено в сторону продукта дегидратации $U(U^+)$, что характерно для нуклеофилов, содержащих азот или кислород рядом с группой NH_2 (соединения NH_2NH_2 , $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$, NH_2OH). В таких реакциях, за исключением реакций $\text{HCHO} + \overset{+}{\text{NH}_2\text{NHCONH}_2}$ (NH_2NH_2 , $\overset{+}{\text{NH}_3\text{NH}_2}$, $\overset{+}{\text{NH}_3\text{OH}}$)^{26, 32, 33, 52}, имеет место соотношение $L_U \gg L_M$ или $L_{U^+} \gg L_{M^+}$ (табл. 5, 7). По-видимому, основное влияние здесь оказывает термодинамическая стабилизация продукта дегидратации за счет наличия у этого продукта сопряженных систем^{5, 53}. Увеличение L_U в случае фурфурола и бензальдегида (табл. 5) объясняется³⁷ дополнительной стабилизацией продукта дегидратации в результате сопряжения азометиновой группы с ароматическим кольцом. В реакциях же $\text{HCHO} + \overset{+}{\text{NH}_2\text{NHCONH}_2}$ (NH_2NH_2 , $\overset{+}{\text{NH}_3\text{NH}_2}$, $\overset{+}{\text{NH}_3\text{OH}}$) электроакцепторный эффект двух атомов водорода у углерода группы CH_2OH аминокарбинола в значительной степени препятствует протонизации кислорода гидроксильной группы, и, следовательно, затрудняется дегидратация аминокарбинола. Например, для NH_2NH_2 (NH_2NH_2 , $\overset{+}{\text{NH}_3\text{NH}_2}$, $\overset{+}{\text{NH}_3\text{OH}}$) величина $L_U/L_M \approx L_{U^+}/L_{M^+} = 0,31$ ³³. Поскольку и для реакции $\text{HCHO} + \overset{+}{\text{NH}_2\text{NHCO}}$

$\cdot\text{NH}_2$ можно ожидать близость величин L_m и L_u , то найденная в работе⁵² константа равновесия, которая, как предполагают авторы⁵², является L_m , внесена нами в табл. 5 (см. L_u).

Более сложен вопрос о связи реакционной способности с природой нуклеофила. Помимо указанных выше эффектов внутримолекулярной водородной связи и сопряжения (NH_2NH_2 , $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$, NH_2OH) обращено внимание³⁷ на отсутствие какой-либо корреляции между величинами $L_m(L_u)$ и K_{A^+} (табл. 2—7). Последнее Джэнкс³⁷ и Каллен и Джэнкс³⁹ объясняют близостью значений σ^* атома водорода и замещающего его радикала $\text{RR}'\text{COH}$, в результате чего полярные эффекты заместителей в нуклеофиле не должны заметно влиять на величину $L_m(L_u)$. В этом отличие³⁹ рассматриваемых реакций от реакций карбонильных соединений с такими нуклеофилами как CH -кислоты^{75—77}. Тем не менее вопрос о роли полярных эффектов заместителей в азотсодержащих нуклеофилах, по-видимому, более сложен. Так, соотношения $L_m \gg L_{m^+}$ и $L_u \gg L_{u^+}$ (табл. 2—7), рост L_m ^{38, 56} в ряду аминокислот $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$ с увеличением n , а также влияние природы заместителей в амидах на скорость реакции с HCHO ⁷⁸ можно объяснить^{38, 78} полярным эффектом. Кроме того, для нескольких нуклеофилов ($\overset{+}{\text{NH}_3}, \overset{+}{\text{NH}_3}\text{CH}_2\text{COOH}, \overset{+}{\text{NH}_3}\text{OH}$) с первичной аминогруппой в протонированном состоянии наблюдали⁷⁹ четкую корреляцию между величинами L_{m^+} и K_{A^+} (табл. 6), а также между L_{m^+} и σ^* заместителя X в $\overset{+}{\text{NH}_3X}$. Из этой корреляции по непонятным причинам существенно выпадает $\overset{+}{\text{CH}_3\text{NH}_3}$ (табл. 6). Вторичные амины в протонированном состоянии, а также аминокислоты типа $\overset{+}{\text{H}_3\text{N}}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ также показали отсутствие корреляции между L_{m^+} и K_{A^+} (табл. 6).

Сандер и Джэнкс⁵² получили корреляционную зависимость (подтвержденную также в работе⁸⁰) между реакционной способностью и природой нуклеофила, используя набор констант, выражающих соотношение констант равновесия для данной серии к константе равновесия для нуклеофила-стандarta (метиламина). Однако таких данных еще недостаточно для реакций с участием алифатических карбонильных соединений, тем более что для HCHO наблюдается заметное отклонение от корреляции⁵².

Реакционная способность нуклеофила заметно зависит от стericеских факторов^{36, 38, 39}. Это проявляется в ряду аминокислот³⁶, например, при переходе от глицина к α -аланину, а также в соотношении $L_{m^-} > L_{D^-}/L_{m^-}$ (табл. 2, 3). Следует отметить, что для протонированных форм имеет место соотношение $L_{m^+} < L_{D^+}/L_{m^+}$ (табл. 6), что скорее всего обусловлено доминирующим влиянием снижения степени гидратации при переходе от A^+ к M^+ . Однако в случае аминокислот также можно ожидать преобладания стericеских факторов ($L_{m^+} \gg L_{D^+}/L_{m^+}$), поскольку экспериментально не удалось наблюдать^{29, 47, 56} образования D^+ . Как отмечено в работе³⁸, в реакциях CH_3CHO по сравнению с HCHO менее проявляются стericеские эффекты нуклеофилов. По-видимому, по этой же причине $L_m < L_{D^-}/L_m$ (CH_3CHO) (табл. 2).

На основании уравнений (18)–(22) с использованием констант равновесия L_m , L_u , L_{m^+} , L_{u^+} в ряде работ найдены константы кислотной диссоциации протонированных по азоту аддуктов (табл. 8) и продуктов дегидратации (табл. 9). Некоторые данные нами уточнены с применением средних значений констант равновесия (если для одной и той же реакции в литературе получены отличающиеся величины констант равновесия). Кроме того, в табл. 8 и 9 представлено несколько результатов прямого измерения K_{m^+} и K_{u^+} . Необходимо обратить внимание на большое расхождение в данных^{54, 67} (см. K_{u^+} для $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\overset{+}{\text{NNH}_2}\text{CONH}_2$;

ТАБЛИЦА 8

Константы кислотной диссоциации нуклеофилов $\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\text{X}(\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\bar{\text{X}}; \text{H}_2\overset{+}{\text{N}}\text{XX}')$ $K_{\text{A}\pm}$
и аддуктов $K_{\text{M}\pm}$ в реакциях с $\text{RR}'\text{CO}$, 20—25° С

$\text{RR}'\text{CO}$	$\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\text{X}(\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\bar{\text{X}}; \text{H}_2\overset{+}{\text{N}}\text{XX}')$	$\text{p}K_{\text{A}\pm}$	$\text{p}K_{\text{M}\pm}$	Ссылка на литературу
HCHO	Морфолин	8,7	6,0	38,39,55
CH_3CHO	»	»	6,5	38
HCHO	NH_4^+	9,25	4,5	28
CH_3CHO	»	»	6,9	8,38
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	»	»	9,0	12
HCHO	Валин	9,72 ^a	7,06	24,25,29,47,60,61
HCHO	Лейцин	9,74 ^a	7,46	24,25,47,60,62
CH_3CHO	»	»	7,66	38,56
HCHO	α -Аланин	9,87 ^a	7,46	24,25,29,39,47,60—62
CH_3CHO	»	»	7,76	38,56
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	»	»	8,46	12
HCHO	Глицин	9,88 ^a	86	42
HCHO	»	»	7,66	24,25,29,47,60,61
CH_2CHO	»	»	8,16	38,56
HCHO	Аспарагиновая кислота	10,00 ^b	8,4 ^c	24,25,47
CH_3CHO	»	»	7,9 ^c	38,56
CH_3CHO	β -Аланин	10,24 ^a	7,56	38,56
CH_3CHO	γ -Аминомасляная кислота	10,56 ^a	7,76	38,56
HCHO	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	10,62	7,5	55
HCHO	Пролин	10,64	7,9	39,60
HCHO	Саркозин	10,7	7,76	39,60
HCHO	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$	10,71	8,0	39
HCHO	Пиперидин	11,12	8,1	39
HCHO	Пирролидин	11,27	8,6	39

^a $\text{p}K_{\text{A}\pm}$; ^b $\text{p}K_{\text{M}\pm}$; ^c $\text{p}K_{\text{A}\pm}$; ^d $\text{p}K_{\text{M}\pm}$.

табл. 9), а также на значительное изменение величины $K_{\text{M}\pm}$ для аддукта реакции $\text{RR}'\text{CO} + \text{NH}_4^+$ в зависимости от природы карбонильного соединения (табл. 8). В последнем случае в отличие от других нуклеофилов, по-видимому, более существенное влияние оказывают образование циклического гидрата типа (29) и чувствительность этого фактора к природе карбонильного остатка (стериический эффект); последний наиболее низок в случае HCHO. В то же время в работе ¹² (табл. 8), по-видимому, найдено несколько заниженное значение $K_{\text{M}\pm}$ для $\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$. Нуклеофилы, которые сами по себе вносят заметные стericкие препятствия (например, α -аминокислоты), образуют аддукты, у которых различие в величинах $K_{\text{M}\pm}$ в зависимости от природы карбонильного соединения небольшое (табл. 8). Для продуктов дегидратации (реакции с NH_2NH_2 и $\text{NH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$) зависимость $K_{\text{U}\pm}$ от природы карбонильного соединения описывается уравнением Тафта ³³.

Основной вывод из табл. 8, 9 — наличие соотношений $K_{\text{M}\pm} \gg K_{\text{A}\pm}$ и $K_{\text{U}\pm} \gg K_{\text{A}\pm}$, что очень важно для осуществления кислотно-основного титрования продуктов реакций ^{6, 7}. При этом $K_{\text{M}\pm}(K_{\text{M}\pm})$ на 1,5—3,0 порядка больше $K_{\text{A}\pm}(K_{\text{A}\pm})$, в то время как $K_{\text{U}\pm}$ больше $K_{\text{A}\pm}$ на 2,0—4,0 порядка. Если значительное увеличение $K_{\text{U}\pm}$ по сравнению с $K_{\text{A}\pm}$ вполне объяснимо (полярный эффект азометиновой группы), то причина большого роста $K_{\text{M}\pm}(K_{\text{M}\pm})$ еще недостаточно ясна, поскольку полярные эффекты при замене атома водорода на группу $-\text{C}(\text{OH})\text{RR}'$, как отметили Каллен и Дженкс ³⁹, меняются не очень сильно. Предположение

ТАБЛИЦА 9

Константы кислотной диссоциации нуклеофилов $\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\text{X}$ (K_{A^+}) и продуктов дегидратации (K_{U^+}) при взаимодействии нуклеофила с $\text{RR}'\text{CO}$ при 25°C

$\text{RR}'\text{CO}$	pK_{U^+}	Ссылка на литературу
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$	-0,5	30
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$	-0,4	30
CH_3CHO	0,8	17,54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	0,8 ^a	54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	-1,05	67
Фурфурол	1,2 ^a	54
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1,2	17,54,66
Циклопентанон	1,3	17
Циклогексанон	0,9	17,54,66
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \overset{+}{\text{NH}_3}\text{OH}$; $pK_{A^+} = 5,97$	1,76	54
$\text{HCHO} \quad \overset{+}{\text{NH}_3}\text{NH}_2$; $pK_{A^+} = 8,1^\Gamma$	4,21	33,34
CH_3CHO	4,45	31,33
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	4,64	33
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$	4,76	35
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	4,76	33
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	5,1 ^b	81
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	4,79	33

^a Пересчитано к $pK_{A^+} = 3,43$; ^b пересчитано к $pK_{A^+} = 5,97$; ^b в CH_3OH .

^Г в работах 31,33,35 использовано значение $pK_{A^+} = 8,19$; здесь pK_{U^+} пересчитаны к $pK_{A^+} = 8,1$.

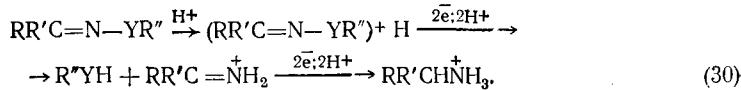
этих авторов о существенной роли в этом случае общего гидратационного фактора вполне обосновано (аналогия с аминами⁸²), однако, вероятно, важно также образование при этом циклического гидрата типа (29), особенно для аддукта с участием HCHO и NH_4^+ , что дополнитель но усиливает кислотную функцию протонированного азота. Аминокарбинолы, у которых аминогруппа находится не в положении 1, по-видимому, образуют менее устойчивые (более чем шестизвездные) гидраты, и роль этого фактора снижается. Конечно, у таких аминокарбинолов и непосредственный электроноакцепторный эффект группы — $\text{R}''\text{C}(\text{OH})\text{RR}'$ менее выражен, что также уменьшает их кислотные свойства.

III. МЕХАНИЗМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ

Более подробно изучен (Лунд^{83, 84}, Китаев с сотр.⁸⁵⁻⁸⁷) механизм восстановления продуктов дегидратации (гидразоны, оксимы и др.). Этот механизм недавно был рассмотрен в обзоре⁸⁸ и в данном обзоре, за исключением недостаточно освещенного вопроса о кинетической природе предельного тока, будет изложен кратко. Менее детально рассмотрены в литературе возможные схемы электрохимического восстановления аддуктов — аминокарбинолов, тем более что часто их восстановление через образование обычного продукта дегидратации U исключается (аддукт — из нуклеофила со вторичной или третичной аминогруппой).

Как отмечалось во второй главе, для продуктов дегидратации U строения $\text{RR}'\text{C}=\text{NYR}''$, где Y — либо атом азота (гидразоны), либо атом кислорода (оксимы), характерно наличие сопряженных систем⁵, что

наряду с протонированием облегчает разрыв связи N—Y при их восстановлении. При этом в кислом растворе чаще всего наблюдается⁸³⁻⁸⁷ четырехэлектронное восстановление:

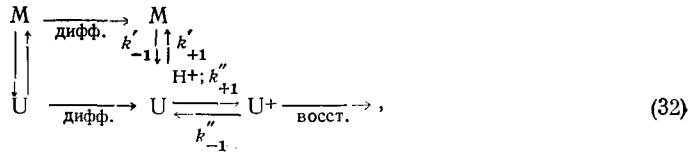


Недавно было показано³⁴, что в случае незамещенных гидразонов алифатических карбонильных соединений в области $\text{pH} \leq 8$ также имеет место четырехэлектронный процесс восстановления. Поскольку подобные гидразоны в значительной степени гидролизуются, микрокулонометрическое исследование было проведено³⁴ при очень большом избытке гидразина.

Если в соединениях $\text{RR}'\text{C}=\text{N}(\text{Y})\text{R}''$ Y — углерод (азометины), то восстанавливается только двойная связь (двухэлектронный процесс)⁸³:



Механизм возникновения кинетического предельного тока восстановления гидразонов при наличии в растворе соответствующих аддуктов рассмотрен³⁴ на основе схемы



учитывающей как замедленную протонизацию U, так и замедленную дегидратацию M. Было найдено³⁴ кинетическое уравнение (при большом избытке нуклеофилла, когда практически все карбонильное соединение превращено в M и U):

$$\lg \frac{\bar{i}_{\text{np}}^0}{(\bar{i}_{\text{np}}^0)_d - \bar{i}_{\text{np}}^0} = \lg \frac{k''_{+1} [k'_{+1} (L_M + L_U) + \bar{x} L_U]}{\bar{x} \{k'_{+1} (L_M + L_U) + (k'_{-1} + \bar{x}) (L_M + L_U) + k''_{+1} L_M [\text{H}^+]\}} - \text{pH}, \quad (33)$$

где $(\bar{i}_{\text{np}}^0)_d$ — предельный диффузионный ток, \bar{x} — константа Ильковича. С повышением pH, поскольку при этом $k'_{-1} \gg k'_{+1} [\text{H}^+]$ и $k'_{-1} \gg \bar{x}$ или $k'_{-1} \gg k''_{+1} [\text{H}^+]$ и $k'_{+1} \gg \bar{x}$ (усиление основного катализа на стадиях гидратации — дегидратации^{88,89}), уравнение (33) принимает вид³⁴ ($L_U/L_M = k'_{+1}/k'_{-1}$):

$$\lg \frac{\bar{i}_{\text{np}}^0}{(\bar{i}_{\text{np}}^0)_d - \bar{i}_{\text{np}}^0} = \lg \frac{k''_{+1} L_U}{\bar{x} (L_M + L_U)} - \text{pH}; \quad (34)$$

при $L_U \gg L_M$, когда доминирует продукт дегидратации ($[U] \gg [M]$), получаем:

$$\lg \frac{\bar{i}_{\text{np}}^0}{(\bar{i}_{\text{np}}^0)_d - \bar{i}_{\text{np}}^0} = \lg \frac{k''_{+1}}{\bar{x}} - \text{pH}. \quad (35)$$

Следует отметить, что уравнения (33) — (35) пригодны как для объемного, так и для поверхностного процессов протонизации⁹¹ при соблюдении адсорбционной изотермы Генри. Уравнения (34), (35) соответствуют схеме (32) с достаточно быстрой стадией дегидратации аддукта.

При этом кинетическое торможение обусловлено только стадией протонизации продукта дегидратации U.

Уравнение (33) было подтверждено³⁴ для процесса восстановления продуктов реакции $\text{HCHO} + \text{NH}_2\text{NH}_2 (\text{NH}_3\text{NH}_2)$ в области $\text{pH}=5,5-8,0$. Таким образом, гидразон формальдегида даже в кислой области значений pH восстанавливается с кинетическим ограничением вследствие замедленной дегидратации присутствующего в заметном количестве аддукта (см. табл. 5). С повышением pH наблюдали также замедление процесса и на стадии протонирования. Это торможение при $\text{pH} \geq 7,0$ доминировало (см. соотношение (34))³⁴. Для гидразонов других алифатических карбонильных соединений, поскольку концентрация аддукта была крайне незначительной, при $\text{pH} \leq 6,5$ предельный ток имел диффузионную природу, а при $\text{pH} > 6,5-7,0$ проявлялось кинетическое торможение процесса, обусловленное замедлением стадии протонирования продукта дегидратации. В³⁴ показана применимость для этих гидразонов обычного уравнения полярографической кривой диссоциации (уравнение (35)), что характерно и для тиосемикарбазонов⁹².

Для нахождения из (33)—(35) истинных констант скорости в^{34, 92} использовано уравнение Коутецкого. Для аддукта формальдегида истинная константа скорости дегидратации $k'=0,4 \text{ сек}^{-1}$, при $\text{pH} \sim 6$, что близко к данным хронопотенциометрического исследования⁹³. Константы скорости реакции протонизации представлены в табл. 10. Для боль-

ТАБЛИЦА 10

Истинные K_{U+} и кажущиеся (полярографические) K'_{U+} константы кислотной диссоциации продуктов дегидратации и константы скорости k (по уравнению Коутецкого с коэффициентом 0,886) их протонирования при 25°C

Продукт дегидратации	$\text{p}K_{U+}$	$\text{p}K'_{U+}$	$k, \text{л/моль}\cdot\text{сек}$	Ссылка на литературу
Тиосемикарбазон ацетофенона	0,92	7,5	$5 \cdot 10^{13a}$	92
Тиосемикарбазон циклогексанона	1,04	7,0	$4 \cdot 10^{12a}$	92
Семикарбазон ацетальдегида	0,8	6,5	$6 \cdot 10^{11a}$	92
Семикарбазон бензальдегида	0,8	7,2	$2 \cdot 10^{13a}$	92
Гидразон формальдегида	4,21	6,7	$2 \cdot 10^{10b}$	34
Гидразон ацетальдегида	4,45	7,8	$6 \cdot 10^{10}$	34
Гидразон пропионового альдегида	4,64	7,8	$5 \cdot 10^{10}$	34
Гидразон ацетона	4,76	7,8	$3 \cdot 10^{10}$	34
Гидразон метилэтанолкетона	4,79	7,8	$3 \cdot 10^{10}$	34
Гидразон аниона левулиновой кислоты	4,76	7,4	$5 \cdot 10^9$	35

^a Период кипения ртутного капельного электрода $t_1=3,0 \text{ сек}$;

^b уравнение (34); $L_M=1,9 \cdot 10^9$ и $L_U=5,8 \cdot 10^8$ (табл. 5)

шинства этих соединений характерна поверхностная протонизация^{34, 87, 91, 92} с участием адсорбированных частиц, о чем свидетельствуют слишком большие величины констант скорости (табл. 10). Возможно, только для аниона левулиновой кислоты вследствие незначительной адсорбции аниона гидразона при $E = -1,3 \div -1,6 \text{ в}$ (так и ниже, приведены потенциалы относительно нормального каломельного электрода) найдена константа скорости объемного процесса (табл. 10). Поверхностная протонизация характерна и для оксимов⁹⁴. В реакции протонизации может участвовать ион семикарбазония^{95, 96}.

Для предельного тока, соответствующего равновесной смеси $Q+A(A^+) \rightleftharpoons M(M^+) \rightleftharpoons U(U^+)$, график зависимости $\bar{I}_{\text{пр}}$ от pH проходит^{30, 34} через максимум, что объяснено^{30, 34}, с одной стороны, увеличе-

нием концентрации продуктов реакции с ростом pH (поскольку $(L_M \gg L_{M^+}$ и $L_U \gg L_{U^+}$) и, с другой — противоположно действующим эффектом усиления торможения на стадии протонизации продукта U. Расчетные кривые зависимости $\bar{i}_{\text{пр}}$ от pH, полученные с помощью уравнения (23) (при $c_A \gg c_Q$), близки к опытным³⁴. Были также найдены³⁴ выражения для определения величины $\text{pH}_{\text{макс}}$ (из условия $d\bar{i}_{\text{пр}}/d[\text{H}^+] = 0$), при которой $\bar{i}_{\text{пр}}$ достигал максимального значения. Для реакций с заметным образованием, наряду с U, также и M (формальдегид) выражение для $\text{pH}_{\text{макс}}$ имеет вид³⁴

$$\text{pH}_{\text{макс}} = -\frac{1}{2} \lg \frac{(L_M + L_U)(k'_{+1} + k'_{-1} + \bar{\chi})c_A}{k''_{+1}(k'_{+1} + \bar{\chi})(1 + L_G)}. \quad (36)$$

Для таких реакций, при которых концентрацией M по сравнению с концентрацией U можно пренебречь, получено³⁴

$$\text{pH}_{\text{макс}} = -\frac{1}{2} \lg \frac{K_{A^+}(1 + L_G + c_A L_U)\bar{\chi}}{k''_{+1}(1 + L_G)} \quad (37)$$

С помощью уравнений (36), (37) были рассчитаны³⁴ величины $\text{pH}_{\text{макс}}$, а с помощью уравнения (22) при $c_A \gg c_Q$ с использованием величин для $\bar{i}_{\text{пр}}^0$ и $[\text{H}^+]_{\text{макс}}$ получены³⁴ значения максимального предельного тока $(\bar{i}_{\text{пр}})_{\text{макс}}$. Величины $\text{pH}_{\text{макс}}$ и $(\bar{i}_{\text{пр}})_{\text{макс}}$ близки к экспериментальным для ряда гидразонов (табл. 11) (значения L_G взяты из табл. 2—7).

ТАБЛИЦА 11

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений $\text{pH}_{\text{макс}}$ и $(\bar{i}_{\text{пр}})_{\text{макс}}$ ³⁴; $c_Q = 1,0 \cdot 10^{-4} M$, $c_A = 1,0 \cdot 10^{-3} M$

Гидразон	$\text{pH}_{\text{макс}}$		$(\bar{i}_{\text{пр}})_{\text{макс}}, \text{мка}$	
	опыт	расчет	опыт	расчет
Формальдегида	6,0	6,1	1,18	1,17
Ацетальдегида	6,6	6,6	2,26	2,27
Пропионового альдегида	6,9	7,1*	1,75	1,77*
Ацетона	7,8	7,9	0,60	0,49

* В расчетах принято $L_G = 0,72$, что более точно, чем в работе³⁴.

Влияние природы гидразонов алифатических карбонильных соединений на потенциал полуволны $E_{1/2}$ в значительной степени определяется (табл. 12) индукционным эффектом заместителей в карбонильном соединении, на это указывает смещение $E_{1/2}$ в отрицательную сторону с увеличением электронодонорного эффекта заместителей. Аналогичный вывод следует и из корреляционного анализа потенциалов полуволны для ряда других соединений с азометиновой группой⁹⁷. Константы предельного тока в кислой области значений pH (табл. 12), за исключением гидразона формальдегида, соответствуют диффузионному процессу.

Перейдем к рассмотрению механизма полярографического восстановления аддуктов — аминокарбинолов. В случае образования аминокарбинолов с участием формальдегида Матоушек²² предложил схему восстановления аддукта M с разрывом связи C—O (первая волна):

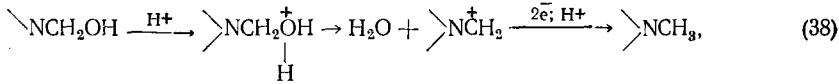


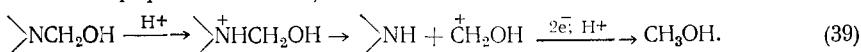
ТАБЛИЦА 12

Потенциалы полуволны ($E_{1/2}$, pH = 7,4) и константы предельного тока ($I_{\text{пп}}^0$, мкА·моль⁻¹·мг⁻²/с·сек^{1/2}; pH=3,5—5,5) восстановления RR'C=NH₂

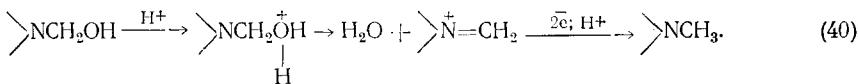
R	R'	$-E_{1/2}, B$	$I_{\text{пп}}^0$	R	R'	$-E_{1/2}, B$	$I_{\text{пп}}^0$
CH ₂ =CH	H	1,05	—	CH ₃ CH ₂	H	1,30	9,8
CH ₂ =C(CH ₃)	H	1,15	—	CH ₃	CH ₃	1,47	9,6
CH ₃ CH=CH	H	1,22	—	CH ₃	C ₂ H ₅	1,46	9,4
H	H	1,17	6,4	CH ₃	(CH ₂) ₂ COO ⁻	1,49*	10,5*
CH ₃	H	1,32	9,8				

Данные³⁵, в остальных случаях³³.

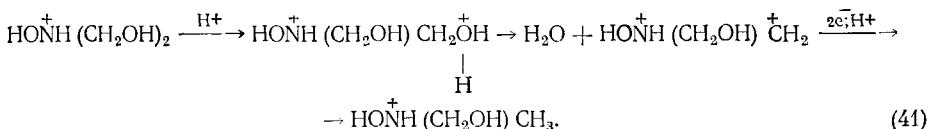
и с разрывом связи N—C (вторая волна, которая совпадает с волной восстановления формальдегида):



Эти схемы основываются²² на данных о характере химического восстановления соответствующих метилольных производных, а также импульсной вольтамперометрии при разных частотах. В дополнение к реакции (38) следует также обратить внимание на возможность промежуточного образования и восстановления амонийпроизводного:



Двухэлектронный процесс типа (38) или (40) доказан²⁶ микрокулонометрическим исследованием суммы продуктов реакции HCHO+⁺NH₃OH. Поскольку в этой реакции образуются²⁶ моно- и диметилольные производные HONH₂CH₂OH и HONH(CH₂OH)₂, то двухэлектронному процессу должно соответствовать восстановление как в моно-, так и в диметилольном производном только одной метилольной группы.

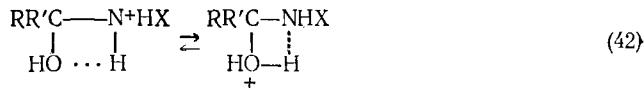


Это скорее всего связано с тем, что продукт двухэлектронного восстановления HO⁺NH(CH₂OH)CH₃ не успевает у поверхности электрода пройти повторную стадию дегидратации с дальнейшим восстановлением.

Можно полагать, что восстановление с разрывом связи C—O (реакция (38)) или связи C—N (реакция (39)) активируется образованием шестизвездного циклического гидрата типа (29). Хотя при этом протонирование тормозится, усиливающийся взаимный индукционный эффект групп RR'N и OH облегчает восстановление. В этом, по-видимому, основное отличие электрохимического поведения аминокарбинолов с аминогруппой в положении 1 от других аминокарбинолов, не способных к электровосстановлению.

В кислой среде (pH≤2), когда аддукт M(D, T) практически полностью протонирован по азоту, стадия дегидратации, предшествующая электрохимическому процессу восстановления, либо катализируется повторным протонированием (по кислороду²⁴), либо имеет место вну-

тримолекулярный катализ за счет водородной связи:



Поскольку в этой области значений pH для ряда метилольных производных аминокислот кинетический по природе предельный ток не зависит от pH²⁴, представляется более вероятным наличие внутримолекулярного катализа. Независимость $\bar{t}_{\text{пр}}$ от pH в достаточно кислых растворах также свидетельствует о том, что причиной кинетического тока является торможение на стадии дегидратации (схема (38))²², в то время как стадия протонизации по кислороду (42) протекает достаточно быстро (близка к равновесию). При этом природа заместителя X в нуклеофиле (табл. 1), по-видимому, проявляется главным образом в смещении равновесия (42) (большее расстояние от разрушающейся связи C—O, чем в случае распада аддукта на исходные вещества). Увеличение $-I$ -эффекта заместителя X (индукционные и стерические влияния), как и увеличение $+I$ -эффекта (доминирование стерических влияний) смещает равновесие (42) вправо; отсюда вытекает увеличение $\bar{t}_{\text{пр}}$ и корреляция его с константами k_{-1} и K_{A+}' (табл. 1). Начиная с норвалина, величина $\bar{t}_{\text{пр}}$ приближается к диффузионному значению (табл. 1).

ТАБЛИЦА 13

Полярографические характеристики метилольных производных аминокислот¹⁰⁰ при 25°C
($I_{\text{пр}}$, мкА·ммоль⁻¹·мг^{-2/3}·сек^{1/2})

Аминокислота	$K_{A\pm}$	$pK_{M\pm}$	$c_{\text{HCHO}}=0,6\text{M}$		$c_{\text{HCHO}}=6,0\text{M}$		$c_{\text{HCHO}}=2,0\text{M}\text{ pH}=7,8$
			pH _{макс}	$(I_{\text{пр}})$ макс	pH _{макс}	$(I_{\text{пр}})$ макс	
β-Фенил-β-аланин	5,4	—	7,6	1,4	5,8	1,8	1,13
β-Аланин	10,24	—	7,4	0,60	4,7	1,7	1,18
β-Фенил-α-аланин	8,6	—	7,8	1,4	6,2	2,9	1,16
Валин	9,72	7,0	8,2	1,0	6,8	(1,9)	1,17
Лейцин	9,74	7,4	7,9	0,92	6,3	2,6	1,18
Норлейцин	9,83	—	8,2	0,86	6,4	2,4	1,18
Норвалин	—	—	8,2	0,80	6,4	2,4	1,18
α-Аланин	9,87	7,4	8,0	0,57	6,0	1,6	1,19
Глицин	9,88	7,6	6,8	0,60	4,4	2,2	1,20
α-Аминоадипиновая	—	—	8,0	0,38	6,3	1,2	1,22
Глутаминовая	9,95*	—	7,8	0,45	6,2	1,2	1,25
Аспаргиновая	10,00**	8,4	8,0	0,32	6,4	1,3	1,26

* $pK_{A\pm}$; $pK_{A\pm}=4,51$.

** $pK_{A\pm}$; $pK_{A\pm}=3,9$.

В широкой области значений pH при $c_{\text{Q}}=\text{const}$ и $c_{\text{A}}=\text{const}$ величина $\bar{t}_{\text{пр}}$ в зависимости от pH, как и при восстановлении семикарбазонов³⁰ и гидразонов³⁴ из равновесной смеси, проходит через максимум^{22, 28, 73, 95, 96, 98-101}. Причина этого — увеличение с ростом pH концентрации аддуктов ($L_{\text{m}} \gg L_{\text{m}+}$, $L_{\text{D}} \gg L_{\text{D}+}$, $L_{\text{T}} \gg L_{\text{T}+}$), противоположное влияние за счет снижения концентраций протонированных по азоту форм аддуктов и возникновение торможения либо на стадии (42), либо на стадии протонирования аддукта по азоту. О том, что с увеличением pH имеет место один из указанных тормозящих эффектов, свидетельствует подтверждение²⁸ уравнения (35) при восстановлении M+D+T (реакции

$\text{HCHO} + \text{NH}_4^+$). При этом кривая $\bar{i}_{\text{пр}} - \text{pH}$ описывается уравнением (26) с учетом (35). Как и в случае гидразонов³⁴, из условия $d\bar{i}_{\text{пр}}/d[\text{H}^+] = 0$ найдено²⁸ значение $\text{pH}_{\text{макс}}$ и теоретически показано, что с ростом c_Q величина $\text{pH}_{\text{макс}}$ должна смещаться в область более низких pH , что согласуется с экспериментальными данными⁹⁹. То же характерно¹⁰⁰ для аддуктов реакций $\text{HCHO} + \text{аминокислоты}$ (табл. 13). При не очень большом избытке HCHO основное влияние на изменение величины $(\bar{i}_{\text{пр}})_{\text{макс}}$, а также на изменение E_{η_2} при $\text{pH} = \text{const}$ (табл. 13)

ТАБЛИЦА 14

Потенциалы полу волн восстановления $\text{RR}'\text{C(OH)NH}_2\text{X}$

R	R'	X	pH	$-E_{\eta_2/B}$	Ссылка на литературу
H	H	OH	~0	0,49*	26,51
H	H	H	2,5	0,84*	28,99
H	H	H	7,8	1,41	99
C_6H_5	COC_6H_5	H	9,25	0,58	8
CH_3	COCH_3	H	9,25	0,66	8
C_6H_5	COO^-	H	9,25	0,88	8
CH_3	COO^-	H	9,25	1,04	8
CH_3	H	H	9,25	1,44	8
CH_3	CH_3	H	9,25	1,56	8
CH_3	COO^-	CH_2COO^-	9,88	1,09	8
CH_3	CH_3	CH_2COO^-	9,88	1,50	8
CH_3	COO^-	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$	9,87	1,10	8
CH_3	COO^-	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	9,50	1,04	8
H	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	10,0	1,3	73

* $\text{RR}'\text{C(OH)}^+\text{NH}_2\text{X}$.

оказывают индукционный и стерический эффекты заместителей в однотипных (α - или β -) аминокислотах, что и приводит к корреляции между $(\bar{i}_{\text{пр}})_{\text{макс}}$ и E_{η_2} и величинами $K_{\text{A}\pm}$ и $K_{\text{M}\pm}$ (табл. 13). Влияние индукционного эффекта на величину E_{η_2} при $\text{pH} = \text{const}$ — смещение E_{η_2} в положительную сторону с ростом $-I$ -эффекта — иллюстрируется также данными табл. 14.

IV. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассматриваемые реакции широко применяются для косвенного полярографического определения карбонильных и азотсодержащих соединений. При этом наблюдаются четкие полярографические волны, в то время как в обычных условиях восстановление многих соединений либо частично, либо полностью маскируется разрядом фона. Особенно это касается азотсодержащих соединений и ряда алифатических и циклических карбонильных соединений. Даже в том случае, когда карбонильное соединение восстанавливается относительно легко (HCHO и др.), ценно то, что волна восстановления продуктов реакции M(D, T) или U находится при потенциалах, значительно положительнее потенциалов восстановления карбонильного соединения, что дает возможность применить большой избыток последнего и тем самым повысить чувствительность определения азотсодержащих соединений. С другой стороны, при определении карбонильных соединений допустим и большой избыток азотсодержащего вещества (аммиак, семикарбазид, гидразин и др.), поскольку применяемый нуклеофил часто в данных условиях вообще полярографически неактивен.

Необходимо подчеркнуть, что при выборе концентрации реагента не следует стремиться к полному превращению анализируемого компонента в полярографируемый продукт. Достаточно получить равновесную смесь, поскольку предельный ток при избытке реагента, постоянной его концентрации и $pH = \text{const}$ будет пропорционален концентрации анализируемого вещества (уравнения (25), (26)). Разумеется, при анализе важно быстрое достижение равновесия реакции, что обычно обеспечивается выбором оптимального значения pH раствора. С этой целью, а также с целью повышения чувствительности определения карбонильного соединения, применяли буферный фоновый раствор с pH , близким к $pK_{\text{a}+}$ нуклеофилла, находящегося в избытке^{8, 12, 13}. Часто выбирают оптимальное для анализа значение pH фонового электролита, соответствующее максимальному предельному току^{98–101}. В работах^{102, 103} для быстрого достижения равновесия и повышения чувствительности определения реакции проводили в щелочной среде, а полярографирование — в кислом растворе. Этот метод пригоден лишь в том случае, когда продукты реакции в кислом растворе очень медленно разрушаются на исходные вещества (аминокислоты с аминогруппой не в α -положении)^{24, 102, 103}. Было показано¹⁰⁴, что скорость достижения равновесия карбонил-аминного взаимодействия резко возрастает в безводной уксусной кислоте, что, по-видимому, определяется главным образом каталитическими факторами.

Избирательность методик достигается либо выбором подходящих реагентов (*N*-алкилгидроксиламины¹⁰⁵, гидразин¹⁰⁶), либо изменением pH фонового электролита^{107, 108}.

С аналитической точки зрения важно также то, что с помощью рассматриваемых реакций можно легко уловить анализируемый компонент в газовой фазе^{109, 110} или провести достаточно полную экстракцию его из неводного раствора^{106, 111}. Следует также отметить, что для ряда азотсодержащих соединений^{51, 73, 98, 102, 103, 112–117} вследствие их слабых нуклеофильных свойств не были найдены подходящие аналитические реакции прямого взаимодействия с карбонильными соединениями, поэтому было предложено (см. ниже) предварительно гидролизовать азотсодержащие соединения с последующим превращением продуктов гидролиза в присутствии карбонильного соединения в полярографируемые вещества. Предварительный гидролиз был также применен¹¹⁸ в случае винилацетата с переводом образующегося при этом ацетальдегида (реакция с 1,6-гексаметилендиамином) в полярографируемый продукт. Минерализация азотсодержащих органических соединений до иона аммония с последующим его полярографическим определением в присутствии формальдегида осуществлена¹¹⁹ с целью усовершенствования известного метода Кильдаля. В работе¹²⁰ азотсодержащий реагент (аминокислота) для определения карбонильного соединения получался в результате гидролиза анализируемого объекта — поликарбамида.

Обычно аналитические определения ведут по катодным волнам, однако использовались^{121–124} и анодные волны продуктов взаимодействия карбонильных соединений с *o*-фенилендиамином.

1. Определение карбонильных соединений

Реакции с реагентом Жирара (образование гидразонов) применялись^{101, 125–132} для определения алифатических и циклических кетонов, кетостероидов, терпенов и других карбонильных соединений. Аналогичный класс аналитических реакций осуществляли на основе гидразина^{15, 21, 106, 114, 133–142}, фенилгидразина¹⁴³, семикарбазида^{17, 21, 109, 110, 144–150},

моногидразида малеиновой кислоты¹⁵¹, аминогуандина¹⁵¹ и 2,4-динитрофенилгидразина¹⁵²⁻¹⁵⁵ (в работах^{153, 154} определяли либо избыток реагента¹⁵³, либо проводили амперометрическое титрование¹⁵⁴). Следует отметить, что если в работе¹³³ использование гидразина для определения алифатических карбонильных соединений вследствие применения слишком кислого фонового электролита было неудачным (в отличие от определения сахаров¹³⁴), то начиная с работ^{114, 135} эта задача успешно решена (определение карбонильных соединений в промывных водах производства изопрена¹¹⁴ и определение ацетона в винилацетате¹³⁵; фоновый электролит с pH=6,3¹¹⁴ и pH=7,2¹³⁵).

Это направление развито в работах^{106, 136-142}, в том числе выполнено раздельное определение ряда алифатических альдегидов и кетонов в производствах мономеров для синтетического каучука^{106, 136, 139}, проведено определение формальдегида в эфирах целлюлозы^{140, 141}, а также разработана высокочувствительная методика определения ацетальдегида в товарном этаноле без необходимости предварительного концентрирования (отгонки) ацетальдегида¹⁴². Интересно применение¹⁵⁶ реакций на основе семикарбазида, тиосемикарбазида и фенилгидразина для адсорбционного концентрирования алифатических и ароматических альдегидов на стационарной ртутной капле, что позволило (осциллографическая полярография) заметно повысить чувствительность определения. Повышение чувствительности определения с помощью подобных реагентов осуществлено также путем применения разностной осциллографической полярографии¹⁵⁷.

Для полярографического определения карбонильных соединений использовались реакции с гидроксиламином и его алкильными производными (образование оксимов): определение алифатических альдегидов¹⁰⁵, альдоз^{21, 144}, пиридоксалей¹⁵⁸, ванилина^{159, 160}, фурфурола^{161, 162}, кротонового альдегида¹⁶³ и ацетона¹⁶⁴.

Определенное значение при полярографическом определении карбонильных соединений имеют также реакции с аммиаком^{8, 12, 13, 165-167}, глицерином^{8, 12, 13, 168}, метиламином¹³, *n*-бутиламином²⁰, изобутиламином¹²⁴, этилендиамином¹⁶⁹, 1,6-гексаметилендиамином^{118, 169-172}, моноэтаноламином^{73, 173} и *o*-фенилендиамином^{121, 124, 174-178}. Тем не менее во многих случаях замещенные и незамещенные гидразины и гидроксиламины следует предпочесть в качестве реагентов благодаря значительно большей константе равновесия реакций (глава II).

2. Определение азотсодержащих соединений

Еще в работах^{11, 12} была показана принципиальная возможность полярографически определять аминокислоты на основе реакций с пировиноградной кислотой или ацетоном. Затем были разработаны методики определения метиламина в присутствии диметиламина (реакция с пищевым альдегидом)¹⁷⁹, аминокислот и иона аммония (реакции с фталевым альдегидом)^{180, 181}, гидразина и его производных (реакции с бензальдегидом)¹⁸² и первичных аминов (реакции с изомасляным альдегидом)¹⁸³.

Начиная с работ^{22, 28, 102}, в косвенной полярографии азотсодержащих соединений в качестве реагента нашел широкое применение формальдегид. С его помощью проводят определение аминокислот^{98, 100, 102, 103, 107, 108, 184, 185}, капролактама^{98, 102, 103, 186, 187} (гидролиз до ϵ -аминокапроновой кислоты), N-метилпирролидона¹¹⁶ (гидролиз до N-метиламиномасляной кислоты), иона аммония^{28, 99, 108, 119, 188}, гексаметилентетрамина^{73, 113} (гидролиз до иона аммония, однако, можно определять и по образовавше-

муся формальдегиду — реакция с моноэтаноламином^{73)*}, ацетонитрила^{40, 115} (гидролиз до иона аммония), первичных и вторичных аминов^{40, 114, 190—195}, диметилформамида^{40, 114} (гидролиз до метиламина), гидроксиламина^{26, 51, 196, 197}, циклогексаноноксима^{26, 51, 112, 197} и других оксимов¹¹⁷ (гидролиз до гидроксиламина), гидразина и формилгидразина¹³⁸. Успешное применение формальдегида обусловлено, во-первых, большой величиной констант равновесия реакций (глава II) при возможности создания, кроме того, в фоновом электролите относительно большой концентрации реагента, и, во-вторых, при избытке формальдегида образуется несколько полярографически активных продуктов (в общем случае моно-, ди- и триметилольные производные), что также увеличивает чувствительность методик. Даже в очень кислой среде, когда нуклеофил практически полностью протонирован, формальдегид является достаточно активным реагентом^{28, 51, 112, 196}.

Некоторые азотсодержащие соединения (диамины^{198, 199}, гидразин и его производные²⁰⁰, семикарбазид²⁰⁰ и гидразиды^{201, 202}) успешно определяли с использованием в качестве реагента ацетона. Для определения гидразидов^{203—205} и тиосемикарбазидов²⁰⁶ применяли также и другие карбонильные соединения.

В работе²⁰⁷ сообщается, что 2,2'-бис-(3-амино-4-оксифенил)-пропан в полимерах анализировали на основе реакции с бензальдегидом.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Zuman, Chem. listy, 46, 688 (1952).
2. Я. И. Турьян, В. Ф. Романов, Зав. лаб., 28, 5 (1962).
3. P. Zuman, Organická polarografie metodika a použití, Statní nakladatelství technické literatury, Praha, 1966, str. 114.
4. В. Дженкс, Катализ в химии и энзимологии, «Мир», М., 1972, стр. 349.
5. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 820.
6. И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, Госхимиздат, М., т. 1, 1950; т. 2, 1952.
7. М. Р. Ф. Эшворт, Титриметрические методы анализа органических соединений, «Химия», М., ч. I, 1968 и ч. II, 1972.
8. P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., 15, 839 (1950).
9. P. Zuman, Chem. listy, 45, 40 (1951).
10. P. Zuman, Там же, 45, 65 (1951).
11. P. Zuman, Там же, 46, 516 (1952).
12. P. Zuman, M. Březina, Там же, 46, 599 (1952).
13. M. Březina, P. Zuman, Там же, 47, 975 (1953).
14. G. A. Crowe, Jr., C. C. Lynch, J. Am. Chem. Soc., 70, 3795 (1948); 71, 3731 (1949).
15. G. Sartori, A. Gaudiano, Gazz. Chim. Ital., 78, 77 (1948).
16. G. A. Crowe, Jr., C. C. Lynch, J. Am. Chem. Soc., 72, 3622 (1950).
17. P. Souchay, M. Graizon, Chim. anal., 36, 85 (1954).
18. D. M. Coulson, Anal. Chim. Acta, 19, 284 (1958).
19. K. Dušek, J. Polymer, Sci., 30, 431 (1958).
20. R. E. Van Atta, D. R. Jamieson, Anal. Chem., 31, 1217 (1959).
21. J. W. Haas, Jr., R. E. Kadunce, J. Am. Chem. Soc., 84, 4910 (1962).
22. L. Matoušek, Disertace, Karlova univ., Praha, 1949.
23. Я. И. Турьян, Тезисы докладов на 4-м Совещ. по электрохимии органических соединений, Инт. электрохимии АН СССР, М., 1962, стр. 22.
24. Я. И. Турьян, Б. П. Жанталай, Кинетика и катализ, 3, 325 (1962).
25. Я. И. Турьян, Ж. общ. химии, 45, 2107 (1975).
26. Я. И. Турьян, В. В. Сmekalova, Ж. аналит. химии, 17, 1117 (1962).
27. В. В. Сmekalova, Я. И. Турьян, сб. Полярография и кинетика химических реакций, ИРЕА, М., 1964, стр. 112.
28. Я. И. Турьян, Т. А. Черемухина, Ж. аналит. химии, 19, 815 (1964).
29. Б. П. Жанталай, Я. И. Турьян, Кинетика и катализ, 6, 761 (1965).
30. D. Fleury, M. B. Fleury, P. Souchay, Comp. rend., 267C, 477 (1968).

* В работе¹⁸⁹, в которой при определении гексаметилентетрамина использовался очень кислый фоновый электролит, по-видимому, также полярографировали продукты взаимодействия $\text{NH}_4^+ + \text{HCNO}$, образующиеся при гидролизе гексаметилентетрамина.

31. Я. И. Турьян, О. А. Толстикова, Ж. аналит. химии, 26, 378 (1971).
32. Я. И. Турьян, О. А. Толстикова, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 785 (1972).
33. Я. И. Турьян, О. А. Толстикова, Там же, 9, 795 (1972).
34. Я. И. Турьян, О. А. Толстикова, Ж. общ. химии, 45, 688 (1975).
35. И. А. Кузовникова, Л. А. Бадовская, Я. И. Турьян, В. Г. Кульевич, Реакц. способн. орг. соедин., 12, 103 (1975).
36. D. French, J. J. Edsall, Advances in protein chemistry, v. II, Acad. Press, Inc., N. Y., 1945, p. 277.
37. W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 81, 475 (1959).
38. B. Gaux, Ph. Le Henaff, Bull. Soc. chim. France, 1972, 2501.
39. R. G. Kallen, W. P. Jencks, J. Biolog. Chem., 241, 5864 (1966).
40. Т. В. Мекрюкова, Я. И. Турьян, Ж. аналит. химии, 23, 1712 (1968).
41. Я. И. Турьян, Ж. общ. химии, 45, 2487 (1975).
42. Р. Мартин, Введение в биофизическую химию, «Мир», М., 1966, стр. 89, 91.
43. I. Leden, Z. phys. Chem., 188A, 160 (1941).
44. D. D. Deford, D. N. Hume, J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
45. П. М. Зайцев, З. В. Зайцева, Укр. хим. ж., 31, 820 (1965).
46. Я. И. Турьян, Ж. общ. химии, 45, 2105 (1975).
47. Р. Feraud, Ph. Le Henaff, Bull. Soc. chim. France, 1968, 1968.
48. Я. И. Турьян, Деп. ВИНИТИ № 3068-76 от 10.VIII.1976.
49. Справочник химика, «Химия», М., т. III, 1964, стр. 82.
50. E. H. Cordes, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 85, 2843 (1963).
51. Я. И. Турьян, В. В. Сmekalova, Зав. лаб., 28, 923 (1962).
52. E. G. Sander, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 90, 6154 (1968).
53. В. П. Джэнкс, сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 342.
54. J. B. Conant, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 54, 2881 (1932).
55. Ph. Le Henaff, Bull. Soc. chim. France, 1965, 3113.
56. B. Gaux, Ph. Le Henaff, Comp. rend., 271C, 1093 (1970).
57. М. И. Силинг, Б. Я. Аксельрод, Ж. физ. химии, 42, 2780 (1968).
58. V. Pojunen, Suomen Kem., 21B, 21 (1948); C. A., 42, 8155 (1948).
59. Y. Ogata, A. Kawasaki, Tetrahedron, 20, 855, 1573 (1964).
60. E. W. Balson, A. Lavson, Biochem. J., 30, 1257 (1936).
61. M. Levy, D. E. Silberman, J. Biol. Chem., 118, 723 (1937).
62. E. H. Frieden, Ph. D. Thesis, Univ. California, Los Angeles, 1942; цит. по 35.
63. A. Williams, M. L. Bender, J. Am. Chem. Soc., 88, 2508 (1966).
64. J. Hine, Chuen Yuan Yeh, Там же, 89, 2669 (1967).
65. A. Le Bris, G. Lefevre, F. Coussemant, Bull. Soc. chim. France, 1964, 1366.
66. F. P. Price, Jr., L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 63, 2387 (1941).
67. R. Wolfenden, W. P. Jencks, Там же, 83, 2763 (1961).
68. M. Anderson, W. P. Jencks, Там же, 82, 1773 (1960).
69. P. Greenzaid, Z. Luz, D. Samuel, Там же, 89, 749 (1967).
70. O. H. Emerson, P. L. Kirk, J. Biol. Chem., 87, 597 (1930).
71. J. T. Edsall, M. H. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 55, 2337 (1933).
72. A. Neuberger, Biochem. J., 30, 2085 (1936).
73. Б. П. Жангалай, Н. И. Ручевая, Ж. прикл. химии, 39, 2339 (1966).
74. Д. Г. Кнопре, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 91, 1163 (1953).
75. T. N. Hall, J. Org. Chem., 29, 3587 (1964).
76. В. М. Беликов, Ю. Н. Белоконь, Н. С. Мартинкова, Н. Г. Фалеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2136.
77. Я. И. Турьян, Ж. общ. химии, 45, 2106 (1975).
78. H. Imoto, M. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1651 (1960).
79. Я. И. Турьян, Ж. общ. химии, 44, 2365 (1974).
80. J. Hine, R. W. Redding, J. Org. Chem., 35, 2769 (1970).
81. H. F. Harnsberger, E. L. Cochran, H. H. Szmant, J. Am. Chem. Soc., 77, 5048 (1955).
82. H. K. Hall, Там же, 79, 5441 (1957).
83. H. Lund, Acta Chem. Scand., 13, 249 (1959).
84. H. Lund, Tetrahedron Letters, 1968, 3651.
85. Ю. П. Китаев, Т. В. Троепольская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1903.
86. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, Т. В. Троепольская, И. М. Скребкова, Ж. общ. химии, 37, 1437 (1967).
87. Г. К. Будников, С. Ю. Байгильдина, Ю. П. Китаев, Электрохимия, 2, 1263 (1966).
88. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, Гидразоны, «Наука», М., 1974, стр. 343.
89. K. Veselý, R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Commun., 12, 313 (1947).
90. R. Bieber, G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, 30, 706, 2000 (1947).
91. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», М., 1966.
92. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, Ж. общ. химии, 33, 1396 (1963).
93. О. А. Толстикова, Канд. дис., Ярославский технол. ин-т, 1972.

94. Ch. Degrand, Bull. Soc. chim. France, 1972, 2100.
95. D. Fleury, Там же, 1969, 2922.
96. D. Fleury, M. B. Fleury, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 331 (1971).
97. P. Zuman, Substituent effects in organic polarography, Plenum Press, N. Y., 1967, p. 172.
98. Я. И. Турьян, Б. П. Жанталай, Зав. лаб., 27, 1211 (1961).
99. Я. И. Турьян, Б. П. Жанталай, Там же, 28, 1431 (1962).
100. Б. П. Жанталай, Я. И. Турьян, Ж. аналит. химии, 23, 282 (1968).
101. M. Březina, J. Volke, V. Volkova, Coll. Czech. Chem. Commun., 19, 894 (1954).
102. Я. И. Турьян, Ю. М. Тюрин, Б. П. Жанталай, Ж. аналит. химии, 16, 352 (1961).
103. I. I. Turian, I. M. Tiurin, B. P. Jantala, Anal. Romano Sovietice, Chimie, 1, 147 (1962).
104. Л. В. Кононенко, В. Н. Дмитриева, В. Д. Безуглый, Ж. общ. химии, 38, 223 (1968).
105. Macush Macasaitiro, Индэима Тино, Бунсэки кагаку, 15, 1350 (1966); РЖХим, 1967, 13Г213.
106. O. A. Tolstikova, Я. И. Турьян, Н. А. Стрелкова, Зав. лаб., 35, 1320 (1969).
107. Б. П. Жанталай, Биохимия, 29, 1009 (1964).
108. Б. П. Жанталай, Н. И. Кобылина, Зав. лаб., 31, 668 (1965).
109. А. В. Хорошин, Там же, 28, 420 (1962).
110. O. Manašek, Z. Kučerová, Veda Výzkum Průmyslu potravinářského, 16, 59 (1965); C. A., 64, 4168 (1966).
111. Ю. А. Давыдовская, М. М. Ротенштейн, сб. Методы анализа химических реагентов и препаратов, ИРЕА, М., 1971, вып. 19, стр. 52.
112. Я. И. Турьян, В. В. Смекалова, Авт. свид. СССР № 156743 (1962); Бюлл. изобр., 1963, № 16, 70.
113. Б. П. Жанталай, Авт. свид. СССР № 168043 (1965), Бюлл. изобр., 1965, № 3, 71.
114. В. Г. Баранова, А. Г. Панков, Я. И. Турьян, Основы физико-химических методов анализа и контроль производства изопрена, НИИТЭХИМ, М., 1965.
115. Я. И. Турьян, Т. А. Черемухина, Т. В. Михайлова, Ж. прикл. химии, 39, 463 (1966).
116. Ю. А. Вахрушев, П. М. Зайцев, Н. М. Четверикова, Б. П. Жанталай, Хим. пром-сть Украины, Научно-произв. сб., вып. 2 (32), 1967, стр. 50.
117. М. С. Русакова, В. А. Подгорнова, Б. Ф. Уставщикова, Я. И. Турьян, Уч. зап. Ярославского технол. ин-та, 11, 78 (1969).
118. Ю. С. Игнатьев, М. П. Струкова, Н. Ю. Милошевич, В. А. Соловьев, Ж. аналит. химии, 23, 1888 (1968).
119. Б. П. Жанталай, К. П. Петрищев, М. М. Караваев, сб. Промышленность химических реагентов и особо чистых веществ, НИИТЭХИМ, М., 1968, вып. 12, стр. 99.
120. М. П. Струкова, Ю. С. Игнатьев, Л. Н. Смирнов, С. П. Смирнова, Ж. аналит. химии, 27, 1647 (1972).
121. T. Wasa, S. Musha, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1624 (1967).
122. T. Wasa, S. Musha, Там же, 41, 1578 (1968).
123. W. Tamotsu, M. Soichiro, Bull. Univ. Osaka Prefect., A17, 139 (1968); РЖХим., 1969, 20Г223.
124. M. Fedorenko, J. Königstein, M. Bullova, Chem. zvesti, 22, 25 (1968).
125. J. K. Wolfe, E. B. Hershberg, L. F. Fieser, J. Biol. Chem., 136, 653 (1940).
126. E. B. Hershberg, J. K. Wolfe, L. F. Fieser, Там же, 140, 215 (1941).
127. O. Bjornson, M. Ottensen, Quart. J. Pharm. and Pharmacol., 19, 519 (1946).
128. V. Prelog, O. Häfliger, Helv. Chim. Acta, 32, 2088 (1949).
129. S. Shimizu, J. Shinshu Univ., 1954, № 4, 307; C. A., 50, 10346 (1956).
130. J. R. Young, J. Chem. Soc., 1955, 1516.
131. B. Fleet, P. N. Kelher, Analyst, 94, 659 (1969).
132. M. D. Booth, B. Fleet, Там же, 95, 649 (1970).
133. J. M. Lupton, C. C. Lynch, J. Am. Chem. Soc., 66, 697 (1944).
134. J. W. Haas, Jr., C. C. Lynch, Anal. Chem., 29, 479 (1957).
135. Yuan-Hsiao Lin, Chen-Ya Wang, Hua Hsueh Hsueh Pao, 31, 419 (1965); C. A., 64, 7368 (1966).
136. О. А. Толстикова, Т. В. Ширяева, А. Г. Панков, О. П. Яблонский, А. Ф. Москвин, М. Ф. Князева, Пром-сть синтетич. каучука, 1968, № 6, 29.
137. Н. Л. Бурнаев, В. М. Эльгорт, Е. М. Клячкова, сб. Материалы II Научно-техн. конф. по вопросам строительных материалов для железнодорожного, промышленного и гражданского строительства, Изд. Узоргтехстрой, Ташкент, 1969, стр. 159.
138. Б. П. Жанталай, З. А. Кирилович, сб. Новые исследования в полярографии, Штиинца, Кишинев, 1972, стр. 260.
139. R. Geyer, H. Bormann, S. Peittemeridon, Z. Chem., 13, 346 (1973).
140. Г. А. Петропавловский, З. Д. Чернова, Ж. прикл. химии, 47, 2506 (1974).
141. З. Д. Чернова, Г. Г. Васильева, Г. А. Петропавловский, Ж. аналит. химии, 30, 1438 (1975).

142. В. Е. Струкова, Ю. Е. Фалькович, Я. И. Турьян, В. И. Гринфельд, З. А. Лисецкая, Изв. ВУЗов, Пищевая технология, 1976, № 4, 170.
143. Г. П. Тихомиров, Г. Г. Белоус, Ж. аналит. химии, 27, 173 (1972).
144. J. W. Haas, Jr., J. D. Storey, Anal. Chem., 34, 145 (1962).
145. L. Vignoli, B. Cristau, F. Gouezo, C. Fabre, Chim. analyt., 45, 439 (1963).
146. B. Fleet, Anal. Chim. Acta, 36, 304 (1966).
147. L. Súcha, Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 1375 (1968).
148. M. D. Booth, B. Fleet, Analyst, 34, 844 (1969).
149. M. Přibyl, J. Nedbálková, Fresenius Z. Analyt. Chem., 244, 244 (1969).
150. Ю. А. Давыдовская, М. М. Ротенштейн, Ю. И. Вайнштейн, Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, 1973, № 35, 203.
151. J. Barrett, C. Morris, Biochem. J., 40, 450 (1946).
152. W. J. I. Neish, Rev. trav. chim., 72, 105, 1098 (1953).
153. Л. Н. Петрова, Е. Н. Новикова, Ж. прикл. химии, 28, 219 (1955).
154. Е. В. Зобов, Ю. С. Лялков, Ж. аналит. химии, 11, 459 (1956); Изв. АН ТуркмССР, 1958, № 1, 93.
155. V. Kemula, Progress in Polarography, Intersci. Publ., N. Y., v. II, 1962, p. 397.
156. Ю. А. Давыдовская, М. М. Ротенштейн, Ю. И. Вайнштейн, сб. Новые исследования в полярографии. Штиинца, Кишинев, 1972, стр. 281.
157. B. K. Afghani, A. V. Kulkarni, J. F. Ryan, Anal. Chem., 47, 488 (1975).
158. O. Manoušek, P. Zuman, J. Electroanalyt. Chem., 1, 324 (1960).
159. J. Davidek, Fresenius Z. analit. Chem., 179, 165 (1961).
160. J. Davidek, Nature, 190, 1003 (1961).
161. J. Davidek, Там же, 197, 378 (1963).
162. А. Н. Багаев, Ю. В. Водзинский, Зав. лаб., 32, 1461 (1966).
163. J. Paściak, B. Przybyla, Chem. Anal., 19, 345 (1974).
164. И. Г. Дерманова, Н. Н. Андреева, В. А. Симонов, Ж. аналит. химии, 29, 1032 (1974).
165. P. Zuman, Chem. Listy, 46, 521 (1952).
166. V. Růžička, Z. Matušů, V. Medonos, Sci. Papers Inst. Chem. Technol., Prague, 1958, 633.
167. E. Hakoila, Suomen kem., 43, 109 (1970); РЖХим., 1970, 19г203.
168. P. Zuman, F. Santavý, Coll. Czech. Chem. Commun., 18, 28 (1953).
169. M. E. Hall, Anal. Chem., 31, 2007 (1959).
170. Т. С. Ивчар, Е. М. Переплетчикова, Е. Н. Зильберман, Ж. прикл. химии, 39, 227 (1965).
171. Ю. С. Игнатьева, М. П. Струкова, Л. Е. Волкова, Л. А. Михеева, Ж. аналит. химии, 24, 1389 (1970).
172. Ю. С. Игнатьев, М. П. Струкова, В. В. Долбанова, Ж. аналит. химии, 29, 1434 (1974).
173. Е. П. Ковсман, П. М. Зайцев, З. В. Зайцева, Е. А. Караваева, Ю. М. Тюрин, сб. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, НИИТЭХИМ, М., 1966, вып. 5, стр. 135.
174. T. Wasa, M. Takagi, S. Ono, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 578 (1961).
175. S. Musha, T. Wasa, T. Naito, Там же, 39, 1902 (1966).
176. M. Takagi, Y. Gotoh, R. Hosogaki, S. Amono, S. Ono, Starke, 20, 215 (1968); РЖХим., 1969, 12P381.
177. M. Takagi, T. Nishio, K. Dan-ura, K. Takahashi, S. Ono, Starke, 20, 251 (1968); РЖХим., 1969, 14г210.
178. Б. Н. Колоколов, Л. В. Бычкова, М. С. Бродский, Ю. А. Яльтер, Зав. лаб., 37, 904 (1971).
179. M. Leclerc, Mem. Poudres, 35, 365 (1953).
180. D. R. Norton, N. H. Furman, Anal. Chem., 26, 1116 (1954).
181. D. R. Norton, Ch. K. Mann, Там же, 26, 1180 (1954).
182. G. C. Whitnack, J. E. Yong, H. H. Sisler, E. St. C. Gantz, Там же, 28, 833 (1956).
183. Н. Ф. Алексеев, Зав. лаб., 24, 684 (1958).
184. Б. П. Жанталай, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 238 (1964).
185. Y. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1391 (1967).
186. С. С. Шталь, В. Н. Дмитриева, В. Д. Безуглый, Пластич. массы, 1968, № 9, 61.
187. П. Н. Коваленко, Ж. П. Анисимова, М. М. Евстифеев, Л. Т. Ажина, сб. Проблемы аналитической химии, «Наука», М., 1970, т. 1, стр. 185.
188. П. Я. Яковлев, Р. Д. Малинина, Зав. лаб., 28, 1434 (1962).
189. B. Tökés, G. Suciu, Chim. anal., 1972, № 3, 193; РЖХим., 1973, 13г201.
190. Я. И. Турьян, Ю. А. Вахрушев, сб. Полупродукты для синтеза полiamидов, Госуд. научно-техн. изд. хим. лит., М., 1963, стр. 252.
191. Б. П. Жанталай, Н. И. Кобылина, сб. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, НИИТЭХИМ, М., 1966, вып. 5, стр. 94.
192. M. Masui, K. Fujita, H. Ohmari, Chem. Commun., 1970, № 3, 182.

193. М. П. Струкова, Ю. С. Игнатьев, Н. Ю. Милошевич, Н. Ю. Замелин, Ж. аналит. химии, 25, 1833 (1970).
194. J. D. McLean, O. L. Daniels, J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 54, 555 (1971); РЖХим., 1971, 24r391.
195. Т. Б. Аргова, Л. В. Вешева, Л. С. Рейшахрит, Вестн. Ленингр. ун-та, 1972, № 16, 146.
196. Я. И. Турьян, В. В. Сmekalova, Авт. свид. СССР № 156744 (1962); Бюл. изобр., 1963, № 16, 70.
197. П. М. Зайцев, Л. П. Нестерова, Гигиена и санитария, 1969, № 6, 80.
198. Ю. С. Игнатьев, Зав. лаб., 31, 1188 (1965).
199. Т. Б. Аргова, Л. В. Вешева, Л. С. Рейшахрит, Вестн. Ленингр. ун-та, 1971, № 4, 157.
200. D. K. Banerjee, G. C. Riechmann, C. C. Budke, Anal. Chem., 36, 2220 (1964).
201. C. C. Budke, D. K. Banerjee, F. D. Miller, Там же, 36, 523 (1964).
202. L. Schlitt, M. Rink, Von M. Stackelberg, J. Elektroanalyt. Chem., 13, 10 (1967).
203. M. Deželić, A. Lachović, M. Trkovnik, Croat. Chem. Acta, 32, 31 (1960).
204. G. Alessandro, E. Mecarelli, Bull. Chim. farmac., 103, 427 (1964); РЖХим., 1965, 10r247.
205. B. Bobarević, M. Deželić, V. Jovanović, Glasnik hem i tehnol. BiH, 1964—1965, № 13—14, 47; РЖХим., 1966, 22Г153.
206. S. Biliński, J. Matusik, T. Urban, Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, A19, 49, 1964 (1966); РЖХим., 1967, 23Г194.
207. Л. В. Кононенко, В. Н. Дмитриева, А. И. Павлов, Г. М. Цейтлин, В. Д. Безуглы, В. В. Коршак, Ж. аналит. химии, 23, 1032 (1968).

Краснодарский политехнический
институт
Кафедра аналитической
химии